

Aus dem Mineralogischen Institut der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

Zur Lagerstättenkunde Westspaniens.
Überblick über die Petrographie
und mineralogische Beschreibung der Lagerstätten Zentral-Estremaduras.

Von

MAX WEIBEL.

Mit 14 Textabbildungen.

(Eingegangen am 4. März 1955.)

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vorwort	379
I. Zur Petrographie Zentral-Estremaduras	380
1. Schiefer	382
2. Quarzite	383
3. Kalksteine	383
4. Granite	384
5. Quarzporphyre	386
6. Biotitgneis von Malpartida	386
7. Diabase	386
8. Gabbros von Mérida	387
II. Allgemeines zu den Lagerstätten Zentral-Estremaduras	387
III. Amblygonit- und Zinnerzlagerstätten	389
1. Trasquilón und Valdeflores	389
Quarz S. 391. — Amblygonit S. 392. — Muskowit S. 395. — Zinnstein S. 396. — Apatit S. 396. — Sulfide S. 397. — Augelit S. 398. — Childrenit S. 399. — Weißer Ton S. 400. — Pseudomalachit, Goethit, Gold S. 400.	
2. Logrosán	401
Zinnstein S. 401. — Übrige Mineralien S. 403	
IV. Phosphatlagerstätten	404
1. Logrosán	404
2. Aldea Moret	404
Quarz und Apatit S. 405. — Zinkblende und übrige Mineralien S. 406.	
V. Wolframitlagerstätten	406
1. Acebuche	407
Wolframit S. 407.	
2. Valencia de Alcántara	408
VI. Vergleich mit anderen Lagerstätten	409
Zusammenfassung	410
Literatur	410

Vorwort.

Die Arbeit ist in den Jahren 1952—1954 entstanden. Durch die Gewährung von Austauschstipendien wurde mir nicht nur der Aufenthalt in Spanien, sondern auch die Durchführung der Spektralanalysen am Göttinger Institut ermöglicht. Für das großzügige Entgegenkommen danke ich hier dem Präsidenten des Schweizerischen Schulrates, Herrn Prof. Dr. H. PALLMANN. Außerdem bin ich folgenden Personen verpflichtet: meinem verstorbenen Lehrer Prof. Dr. P. NIGGLI für die Überlassung dieser Arbeit. Meinen Lehrern Herrn Prof. Dr. C. BURRI und Herrn Prof. Dr. R. L. PARKER, sowie Herrn Prof. Dr. F. LAVES, ETH und Universität Zürich, für ihr unermüdliches Interesse. Herrn Prof. Dr. P. RAMDOHR, Universität Heidelberg, für die Bestimmung der Erzanschliffe. Herrn Prof. Dr. C. W. CORRENS und Herrn Dr. K. H. WEDEFOHL, Universität Göttingen, für vielerlei Ratschläge bei den spektralanalytischen Untersuchungen. Herrn Dr. O. BRAITSCH, Universität Göttingen, für die Bestimmung eines Tonminerals. Herrn Prof. Dr. M. SAN MIGUEL DE LA CÁMARA und Herrn Dr. J. M. FÜSTER, C.S. de I.C. und Universität Madrid, für wertvolle Hilfe in Spanien.

I. Zur Petrographie Zentral-Estremaduras.

Von den verschiedensten Teilen Zentral-Estremaduras, eines rund 90 auf 150 km messenden Gebietes, habe ich Gesteinsmuster gesammelt und später im Dünnschliff untersucht. Fünf typische Proben habe ich chemisch analysiert. Es war keine umfassende petrographische Bearbeitung der ganzen Region vorgesehen. Mit den nachfolgenden Ausführungen soll bloß ein Überblick über die wesentlichsten Gesteine, die am Aufbau Zentral-Estremaduras beteiligt sind, verschafft werden. Bisher wurde eine solche Untersuchung nie vorgenommen. Die wenigen Blätter 1:50000 der geologischen Karte Spaniens, die über Estremadura erschienen sind, berücksichtigen die Petrographie nur ungenügend. Gelegentlich enthalten sie auch grobe Fehler. Auf dem Blatt von Cáceres beispielsweise sind Gesteine eingezeichnet (Diorite), die dort nicht vorkommen.

Estremadura ist ein Teil der westspanischen *Meseta*, wie die zusammenhängende Masse paläozoischer Gesteine im Westen der Iberischen Halbinsel genannt wird. Die Meseta reicht von der Atlantikküste Galiziens bis zur Sierra Morena. Südlich schließt die Guadalquivirebene an, die durch die bekannte Verwerfung am Südrand der Sierra Morena begrenzt ist. Gegen das Mittelmeer hin haben wir in der Betischen Kordillere ein neues, nämlich alpines Bauelement vor uns. Weniger einfach ist die Grenze der Meseta im Osten. Hier taucht das Paläozoikum vermutlich unter die mächtigen Tertiärformationen Alt- und Neukastiliens. Nur in der Sierra de Gredos und der Sierra de Guadarrama (Kastilisches Scheidegebirge) setzt es sich weit nach Osten fort.

STAUB (1926) hatte große Teile Nordwest- und Westspaniens für archaisch gehalten. Diese Ansicht ließ sich in der Folge nicht ganz bestätigen. Die Granite und Gneise, die neben kambrischen und silurischen Schiefern die Meseta aufbauen, entsprechen im allgemeinen jüngeren Bildungen. In einigen Fällen mögen sie präsilurisch sein, in der Mehrheit sind sie jedoch postsilurisch. Nachweisbar präkambrische Formationen sind in der Meseta vor allem aus der Sierra Morena bekannt geworden. Entlang der Bahnlinie Sevilla-Mérida nahe der Station El Pedroso (Provinz Sevilla) werden algonkische Glimmerschiefer diskordant von einem kambrischen Basalkonglomerat überlagert, das auch Granitgerölle enthält (HERNÁNDEZ-PACHECO 1953). Auch in der südlichen Provinz Badajoz und im Alentejo (Portugal) tritt wahrscheinlich Präkambrium auf.

Ob auch die Gneise und Glimmerschiefer Galiziens präkambrisch sind und Reste einer alten galizischen Masse darstellen, läßt sich heute nicht entscheiden. Sie bilden das Nebengestein von Graniten, die man in Analogie zur übrigen Meseta ins Karbon stellt. An diese Granite sind die reichen Wolfram- und Zinnlagerstätten Galiziens gebunden. PARGA PONDAL (mündliche Mitteilung) konnte in der Provinz La Coruña drei verschiedene Formationen feststellen. Der ältesten gehören Augengneise und Glimmerschiefer an, der mittleren Granitgneise und der jüngsten Granite sowie vereinzelt Grabbos. Eine detaillierte Kartierung steht noch aus. Die spanische geologische Karte 1:1000000 (1952) ist in diesem Gebiet unbrauchbar.

In der Sierra de Gredos (Kastilisches Scheidegebirge) konnte SCHMIDT-THOMÉ (1945) mehrere Intrusionsphasen feststellen, die er alle für herzynisch hält. In der Provinz Cáceres kommt den Graniten dasselbe Alter zu. Sie sind diskordant mit herzynisch verfalteten kambrischen und silurischen Sedimenten. Eine Alters-

begrenzung nach oben auf stratigraphischer Basis ist aber nicht möglich, weil im mittleren und nördlichen Teil der Meseta vom Oberdevon bis ins Untertertiär sedimentäre Ablagerungen fehlen. In der Sierra Morena und auch in Asturien tritt noch Karbon hinzu. Im Mesozoikum war die ganze Meseta Trockengebiet.

Estremadura umfaßt die beiden westspanischen Provinzen Cáceres und Badajoz. Mit Zentral-Estremadura wird das Gebiet südlich vom Tajo bis zum Guadiana bezeichnet. Es ist eine öde Hochfläche mit dem Provinzhauptort Cáceres im Mittelpunkt ($39^{\circ}28' \text{ N}$, $6^{\circ}22' \text{ W}$, 45000 Einwohner). Von der portugiesischen

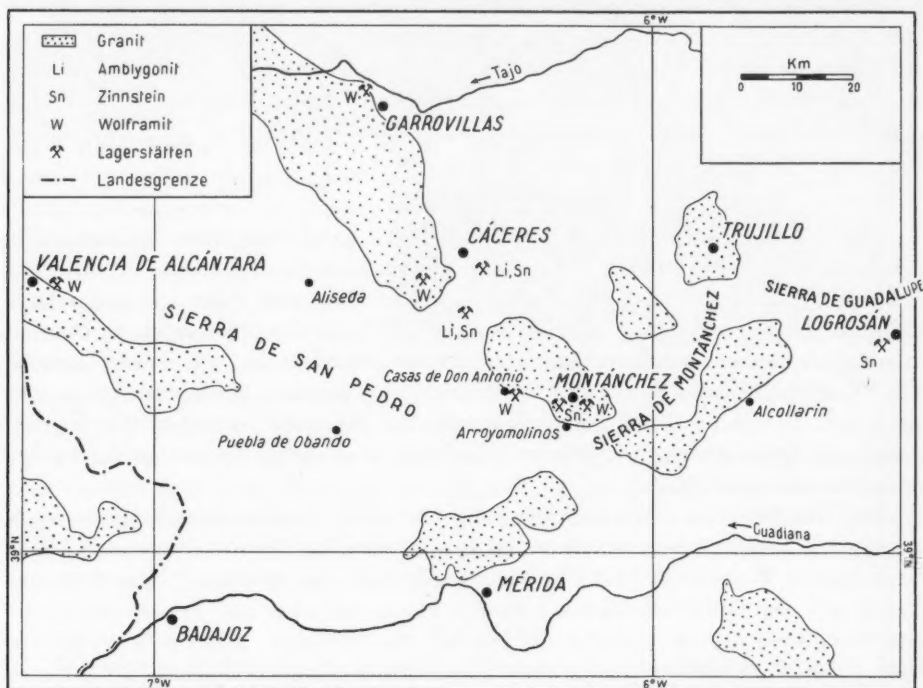


Abb. 1. Verteilung der Granite und Erzlagerstätten in Zentral-Estremadura. Nach eigenen Untersuchungen und der geologischen Karte von Spanien und Portugal 1:1000000.

Grenze bis ins Bergland von Toledo 200 km im Osten bietet sich immer wieder das gleiche einförmige Bild steilgestellter siluro-kambrischer Schiefer, die durch einige große Granitintrusionen unterbrochen sind. Daneben überragen langgestreckte, weithin sichtbare Quarzitberge des Ordoviziums die eintönige Landschaft. In unmittelbarer Nähe von Cáceres sind fossilführende devonische Sedimente erhalten, die sonst in Estremadura fast durchweg der Erosion zum Opfer gefallen sind.

Kambrium, Silur und herzynische Granite sind die hauptsächlichsten Formationen, die das Landschaftsbild Zentral-Estremaduras bestimmen. Die Tertiär- und Quartärbildungen des Guadianabeckens lassen wir dabei unberücksichtigt. Zum Kambrium gehören die weiten Ebenen im Norden und Osten von Cáceres. Aus Silur bestehen die Sierra de San Pedro im Westen, die Hügelketten bei Cáceres und die Sierra de Guadalupe im Osten. Granite endlich treten vor allem in dem großen Batholiten nordwestlich von Cáceres und in einigen nur wenig kleineren Intrusionen südöstlich davon auf. Sie bilden ausgedehnte, leicht gewellte

Hochflächen. Ihr herzynisches Alter steht außer Zweifel, die Sierra de Montánchez vielleicht ausgenommen.

Die Hauptstreichrichtung ist in Estremadura NW, bedingt durch die starke Faltung im Herzynikum. Sie zeigt sich im Verlaufen der großen silurischen Quarzitketten in der Sierra de San Pedro und im Bergland von Guadalupe, ebenso wie in der Anordnung der Granitbatholite, die oft eine langgestreckte, NW-SE orientierte Form besitzen. Die Granite selbst sind dagegen richtungslos massig. Dieser herzynischen Streichrichtung stellt HERNÁNDEZ-PACHECO (1950) eine ältere, NE verlaufende gegenüber, der die Sierra de Montánchez zugerechnet wird. Neben Graniten kommen dort auch metamorphe Gesteine (z. B. Zoisitschiefer) vor. Wenn die Sierra de Montánchez tatsächlich älter ist als die übrigen Granitintrusionen, wird schwer zu erklären sein, weshalb allein hier in weitem Umkreis dieses orthogonale Streichen erhalten geblieben ist und warum es nicht von der herzynischen Orogenese überprägt wurde.

1. Schiefer.

Die Schiefer Zentral-Estremaduras sind teils kambrisch, teils silurisch. Die kambrischen Schiefer sind in dieser Gegend praktisch fossilleer, und ihr Alter ist daher fraglich. Sie werden auf Grund ihrer Lagerung zum Silur und in Analogie zu benachbarten Gebieten ins Kambrium gestellt. In den Silurschiefern, die sich lithologisch kaum von den vorhergehenden unterscheiden, sind schon verschiedentlich Fossilien gefunden worden (z. B. *Monograptus priodon*, *Diplograptus hispanicus* u. a.). In den untern Horizonten werden die Silurschiefer zudem von weithin sichtbaren Quarzitbänken begleitet. Die Grenzen zwischen Kambrium und Silur sind ziemlich willkürlich.

Die Schiefer beider Formationen sind von einer großen Einförmigkeit, stets steilgestellt und intensiv verfaltet. Es handelt sich im Mikroskop um fast dicht erscheinende Tonschiefer und Phyllite. Im Bereich der Quarzite treten kieselige Typen auf. An Granitkontakten kommen Fleckenschiefer vor. Intensiver ist die Metamorphose, die die Schiefer im Bereich von Erzlagerstätten erlitten haben. Hier spielten allerdings pneumatolytische Prozesse mit. Entlang der kleinen Granitintrusion von Logrosán, die reich an Zinnadern ist, sind die Schiefer biotitisiert und haben eine auffällige Wabentextur. Eine ähnliche Umwandlung beobachtete ich auf der Wolframlagerstätte von Valencia de Alcántara.

Die auffallendste Veränderung der Schiefer im Zusammenhang mit der Lagerstättenbildung besteht in einer *Turmalinisierung*. Bei Valdeflores (in der Nähe von Cáceres) enthalten die Schiefer massenweise neugebildeten, aber nur im Mikroskop sichtbaren Turmalin. Er ist feinstenglig und ungefähr parallel der Schieferung angeordnet. Die Farbe ist im Dünnschliff wegen der geringen Ausdehnung grünlich. Die Turmalinisierung ist älter als die Zinnstein- und Amblygonitgänge. Bei Trasilón (südlich von Cáceres) ist die Turmalinisierung geringer, dafür von Auge gut feststellbar. Sie ist auf Kontaktnähe am dortigen Granit beschränkt, in welchem Amblygonitgänge aufsetzen. Der Turmalin bildet schwarze Nadeln. Südwestlich von Cáceres bei Acebuche kommen auf einer Wolframitlagerstätte lokal fast reine Turmalinfelse vor. Sie sind ebenfalls aus Tonschiefern hervorgegangen und bestehen aus zerreiblichen Aggregaten von feinen Turmalinnadeln.

Diese Turmalinanreicherungen sind offensichtlich das Produkt magmatischer Stoffzufuhr. Der Bor- und Fluorgehalt toniger Sedimente reichte zu ihrer Bildung

jedenfalls nicht aus. Schwarzer Turmalin (Schörl) ist in Estremadura eines der häufigsten Mineralien und tritt sowohl als Übergangsteil in den Graniten wie auch in vielen tauben und erzführenden Quarzgängen auf. Bleibt noch zu erwähnen, daß während des zweiten Weltkrieges Turmalin mit Wolframit vermennt als Wolframerz verschoben wurde, da die Unterschiede der beiden Mineralien für den Laien nicht sehr auffällig sind.

2. Quarzite.

Die Quarzite bauen in Estremadura stets die Kuppen der Bergketten auf, da sie weitaus die resistentesten Gesteine sind, die auftreten. Sie werden zum Untersilur gezählt und bilden einen der besten Leit-horizonte in Estremadura. Man hat in ihnen Reste von *Cruciana* und *Scolitus* gefunden. Die Mächtigkeit dürfte 50 m übersteigen. Oft bedecken Quarzitgerölle die ganzen Berg-hänge. Im Süden von Cáceres bilden Quarzitberge einen weiten Ring um die dortige Devonmulde. Offenbar handelt es sich um zwei parallele Züge, die gegeneinander zulaufen. Westlich Cáceres wird ein Quarzitzug vom Granit durchschnitten. In Kontaktnähe zeigt das Dünnschliffbild einen zunehmenden Gehalt an Serizit und feine Schnüre, die aus Hämatit, Turmalin und Andalusit bestehen.

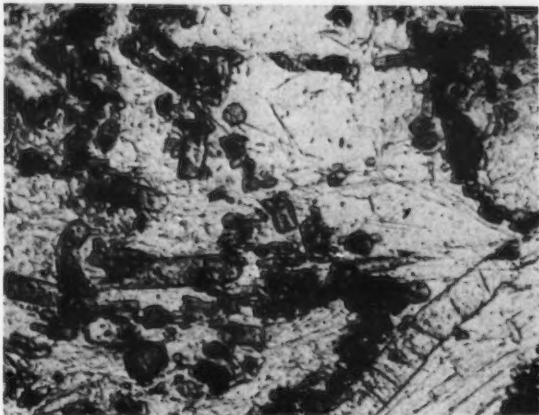


Abb. 2. Turmalin (starkes Relief) und Muskovit in kontakt-metamorphem siluro-kambrischen Tonschiefer. Trasilón (9 km S Cáceres). 1 Nic., 75mal.

3. Kalksteine.

In Estremadura kommen sowohl kambrische wie devonische Kalke vor. Doch sind sie selten und mir nur von je einer Stelle bekannt. Westlich von Mérida und nördlich des Guadiana treten einige isolierte Hügel auf (der höchste heißt Carija), die von verschiedenfarbenen, grob-spätigen Kalken gebildet werden. Fossilien fehlen. Das einzige Kriterium für ihr kambrisches Alter ist die Ähnlichkeit mit Archäocyatidenkalken aus dem südlichen Badajoz und der Sierra Morena. In den Kalken von Mérida ist ein Vorkommen von auffallend schönem *Wollastonit* gefunden worden. Teils bildet er reine Wollastonitfelse aus großen, weißen Kristallen, teils ist er mit Kalzit und Quarz verwachsen.

Südlich von Cáceres treten ebenfalls Kalke auf. Sie sind devonisch und konkordant zum Silur. Gelegentlich werden sie von sandigen Lagen unterbrochen, in denen neuerdings ein Fund von *Orthis resupinata* und *Spirifer Crenista* gemacht wurde. Die Kalke sind spätig und gelegentlich zellig. Oberflächennah sind sie stark verunreinigt und eisenschüssig. Im Phosphatbergwerk von Aldea Moret (150 m unter Tag) sind sie dagegen schön weiß und rosa. Die Mächtigkeit beträgt einige hundert Meter, ist aber nicht leicht abzuschätzen, da die Schichtung meist verlorengegangen ist. Vom Devon an ist in Zentral-Estremadura eine Schicht-lücke vorhanden, die bis zum Tertiär reicht.

4. Granite.

Vorherrschend sind grobkörnige Zweiglimmergranite. Sie weisen die für Granite typische Struktur und Mineralzusammensetzung auf. Bemerkenswert ist die stete Anwesenheit von pleochroitischen Höfen im Biotit. Perthitische Verwachsungen der Feldspäte sind verbreitet. Die Granite sind überall tiefgründig verwittert, und auch in ganz frisch erscheinenden Proben zeigen die Feldspäte eine leichte Umwandlung und die Biotite beginnende Ausbleichung. Pegmatitische und porphyrtartige Abarten der Granite trifft man vereinzelt in den Randzonen der Intrusionen. Im Bereich von Erzgängen sind die Granite manchmal völlig zersetzt als Folge pneumatolytischer und hydrothormaler Einwirkung. Greisenbildung tritt nicht auf.

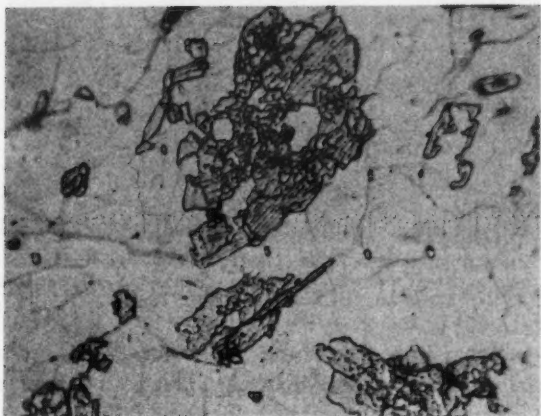


Abb. 3. Andalusit (starkes Relief) korrodiert, in Quarz, vom Granitkontakt eines pneumatolytischen Wolframitganges. Acebuche (9 km SW Cáceres). 1 Nic., 24mal.

Mehrfach beobachtete ich in den Graniten das sporadische Auftreten von rosarotem Andalusit, so an der Straße Aldea del Cano-Torremocha bei km 8 (Batholit von Montánchez) und bei dem kleinen Wolframitvorkommen von Acebuche (südwestlich von Cáceres). Der Andalusit bildet kleine, aber von Auge noch sichtbare, dick-säulige Kristalle. Sie sind alle korrodiert und an der Oberfläche meist von Glimmerschüppchen umgeben. Im Dünnschliff zeigt das Mineral

rote pleochroitische Flecken (N_x rosa, N_y und N_z farblos). Die Interferenzfarbe ist etwas anomal violett. Im Andalusit von Aldea del Cano konnte ich spektroskopisch Fe, Sn, Ti, Mn, Ga als akzessorische Elemente nachweisen (die Reihenfolge entspricht abnehmenden Gehalten). Die rosa Farbe des Minerals rührt offenbar vom Eisen her.

In verschiedenen Abarten der Granite tritt Turmalin auf. Bei Aldea del Cano (km 4,5 der Straße nach Torremocha) sind pegmatitische Schlieren mit finger-großen, schwarzen Turmalinkristallen aufgeschlossen. Weiter östlich (km 8) kommen aplitische Gesteine vor, die akzessorisch Turmalin und Apatit enthalten. Korrodiertes Turmalin mit eigenartigen grünen pleochroitischen Höfen findet sich als Übergemengteile in dem kleinen Granitstock von Trasquilón. Dieser Granit ist auffallend reich an Muskowit (ein ganz ähnliches, aber vollkommen zersetztes Gestein bildet bei Lage, La Coruña, das Ausgangsmaterial für die dortige Kaolingerwinning).

Eine typische Zweiglimmergranitprobe von der Straße Aldea del Cano-Torremocha (km 3) und eine Probe von dem hydrothermal etwas zersetzten Muskowitgranit von Trasquilón habe ich chemisch analysiert (Analysen I und II, Tabelle 1). Den Zweiglimmergranit habe ich spektroskopisch auf seinen Zinngehalt geprüft. Er entspricht dem normalen Durchschnittswert granitischer Gesteine (einige

Tausendstelprozent). Bemerkenswert ist an den chemischen Analysen der hohe Tonerdegehalt. Eine Assimilation tonerdereichen Materials durch die Granite scheint naheliegend, da die Granite überall in tonige Sedimente eingedrungen sind und in Zentral-Estremadura oft die Dachregionen der Batholite freiliegen. Isolierte Reste des einstigen Schieferdaches schwimmen noch mehrernorts auf dem Granit (z. B. bei Acebuche südwestlich von Cáceres).

Vieles deutet aber darauf hin, daß der granitische Schmelzbrei bei seiner Platznahme nicht sehr reaktionsfähig war. Vor allem lassen sich Einschmelzerscheinungen nicht beobachten, und die Granitkontakte sind überall scharf, wo ich sie studieren konnte. Die Granite erleiden keine sichtbaren Veränderungen bei Annäherung an den Kontakt. Auch die Schiefer sind im allgemeinen kaum mehr als etwas thermisch metamorphosiert. Es ist daher auch möglich, daß der granitische Schmelzbrei schon vor seiner Intrusion der heutigen chemischen Zusammensetzung entsprach. Die

Idee der Wiederaufschmelzung sedimentären und kristallinen Materials während der Orogenese hat in Estremadura bei der Diskussion der Herkunft der großen Granitmassen jedenfalls vieles für sich.

Tabelle 1.
Gesteinsanalysen von Zentral-Estremadura (Analytiker WEIBEL).

	I.	II.	III.	IV.	V.
SiO ₂	68,45	70,02	68,04	51,40	46,45
Al ₂ O ₃	16,80	18,22	15,30	17,04	18,77
Fe ₂ O ₃	1,17	1,20	1,98	3,57	1,72
FeO	1,04	0,23	3,52	7,65	8,72
MnO	0,03	0,01	0,04	0,16	0,16
MgO	0,54	0,12	1,86	4,30	6,76
CaO	0,90	0,73	0,95	10,31	10,73
Na ₂ O	3,52	2,88	2,85	2,46	2,71
K ₂ O	6,68	3,92	3,51	1,15	0,58
TiO ₂	0,31	0,09	1,02	0,88	1,05
P ₂ O ₅	0,10	0,58	0,10	0,25	0,15
H ₂ O+	0,52	1,96	1,02	0,59	2,00
H ₂ O—	0,06	0,16	0,09	0,14	0,15
F		0,22			
F = O		100,34 0,09			
Total	100,12	100,25	100,28	99,90	99,95

Niggliwerte					
si	324	389	305	129	105
al	47	60	40	25	25
fm	12	7	33	39	42
c	5	4	5	28	26
alk	36	29	22	8	7
k	0,56	0,48	0,45	0,23	0,12
mg	0,30	0,14	0,37	0,41	0,54

Kata-Standardnormen nach NIGGLI.

		I.	II.	III.	IV.	V.
Q	Quarz	16,0	30,8	25,4	3,3	—
Or	Orthoklas . .	39,5	24,0	21,0	7,0	3,5
Ab	Albit	32,0	26,5	26,5	22,5	25,0
An	Anorthit . .	4,5	0,5	5,0	33,0	38,0
Cord	Kordierit . .	3,8	1,1	14,3	—	—
Fe-Cord	Eisenkordierit	2,8	1,1	1,1	—	—
Sil	Sillimanit . .	—	14,1	—	—	—
En	Enstatit . .	—	—	—	9,8	—
Hy	Hypersthen .	—	—	3,8	12,2	2,4
Wo	Wollastonit .	—	—	—	7,2	6,2
Fo	Forsterit . .	—	—	—	—	12,4
Fa	Fayalit . . .	—	—	—	—	9,6
Mt	Magnetit . .	0,9	—	2,1	3,9	1,8
Hm	Hämatit . . .	0,3	0,9	—	—	—
Cp	Ca ₃ (PO ₄) ₂ . .	—	1,0	—	0,5	0,3
Ru	Rutil	0,2	—	0,8	0,6	0,8
Total.	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

I. Zweiglimmergranit, Straße Aldea del Cano-Torremocha km 3.

II. Muskowitgranit, Tráquilón 50 m NE Finca.

III. Biotitgneis, SW des Dorfes von Malpartida de Cáceres.

IV. Quarzdiabas, 6 km E Garrovillas (km 1,4).

V. Gabbro, Mérida Guadianafluß.

5. Quarzporphyre.

Leicht zersetzte Quarzporphyrgänge sind in den großen Granitintrusionen Zentral-Estremaduras nicht selten. 6 km südwestlich von Cáceres tritt ein solcher Gang auf. Er ist 7—8 m mächtig, fällt steil ein und streicht N-S. Die Kontakte sind felsitisch ausgebildet, während die zentralen Partien gröber kristallin sind. Auch zwischen Aldea del Cano und Torremocha (km 8 und km 11) beobachtete ich mehrere Quarzporphyrgänge. Sie fallen nach Westen ein und streichen N 30° E. An den Gangwänden zeigen sie keine Veränderung der Struktur gegenüber dem Innern. Auffallend ist bei allen diesen Quarzporphyren eine ausgeprägte, an Basalt erinnernde Absonderung in regelmäßigen, sechsseitigen Säulen.

6. Biotitgneis von Malpartida.

Ein dunkelbläuliches, sehr frisches Gestein kommt innerhalb des Granits südwestlich von Malpartida de Cáceres vor. Es hat schiefrig-fluidale Textur mit vereinzelt kleinen Quarz-Feldspatäugen. Der Mineralbestand (nach abnehmenden Mengen geordnet) ist Quarz, Oligoklas, Biotit und Muskowit, daneben Orthoklas, Apatit, Magnetit und Zirkon. Der Biotit besitzt stets pleochroitische Höfe in großer Zahl. Er tritt in nesterförmigen Anhäufungen auf und ist lepidoblastisch angeordnet. Quarz und Feldspat sind zum Teil granophyrisch durchwachsen. Am Kontakt mit dem Granit ist das Gefüge bedeutend feinkörniger und granoblastisch mit gleichmäßiger Verteilung des Biotit. Daraus wäre zu schließen, daß das beschriebene Gestein jünger als der Granit und intrusiv ist. Der Granit zeigt keinerlei kontaktliche Veränderungen. Eine chemische Analyse befindet sich in Tabelle I (Analyse III).

7. Diabase.

Diabase untersuchte ich von verschiedenen Punkten in Zentral-Estremadura. Weitgehend zersetzte und schwer diagnostizierbare basische Intrusiva, die in ihrer Struktur noch als Diabase erkennbar sind, finden sich bei Puebla de Obando (Sierra de San Pedro), Arroyomolinos (bei Montánchez) und Alcollarín (zwischen Montánchez und Logrosán). Ein sehr frisches und bisher unbekanntes Vorkommen von massigem Diabas konnte ich in der Nähe von Garrovillas feststellen (bei km 1,4 des Weges, der den Ort mit der Hauptstraße Cáceres-Salamanca verbindet). Es handelt sich um einen kleinen Stock von etwa 200 m Durchmesser inmitten kambrischer Schiefer. Das Alter ist wahrscheinlich permo-karbonisch.

Der Mineralbestand dieses Gesteines, das eigentlich als Tholeiit bezeichnet werden müßte, ist Labrador (An 70%), Pigeonit, Quarz, Erz, Biotit (nach abnehmender Häufigkeit geordnet). Der Pigeonit ist leicht umgewandelt. Die chemische Zusammensetzung des Gesteins ist aus Tabelle I (Analyse IV) ersichtlich. Es wurde auch eine erzmikroskopische Untersuchung ausgeführt. Das Haupterz ist Titanomagnetit, manchmal in Form von schönen Resorptions-skeletten. Eigentümlich ist der hohe Gehalt an Kupferkies und Zinkblende. Er deutet auf geringen Sauerstoffgehalt während der Kristallisation. Andererseits war auch Schwefel nur in geringer Menge vorhanden, da sonst Magnetkies entstanden wäre. Vereinzelt konnte Geikielit (MgTiO_3) festgestellt werden.

8. Gabbros von Mérida.

Das ganze Guadianaknie östlich von Mérida wird auf einer Fläche von etwa 15 km im Durchmesser von basischen Gesteinen eingenommen, die von den spanischen Geologen allgemein für Diorite gehalten werden. Die chemische Analyse (V, Tabelle 1) einer typischen Probe vom Guadianaufer bei Mérida zeigt aber, daß der Chemismus wesentlich basischer ist und ziemlich genau einem Gabbro entspricht. Die Gesteine sind mehr oder weniger massig. Auffallend ist eine intensive Durchaderung und gelegentliche Fluidaltextur. Der Mineralbestand umfaßt nur Hornblende und völlig zersetzten Feldspat (Plagioklas). Stellenweise tritt Granat hinzu. Auch die Hornblende ist nicht mehr ganz frisch und manchmal in Chlorit umgewandelt. Kataklyse ist häufig.

Das Auftreten von Granat und gewisser an Sedimente erinnernder Strukturen spricht nicht für einen intrusiven Ursprung dieser Gesteine. Am Guadianaufer bei Mérida findet man grobkörnige Abarten, die aus wechselweise gelagertem Hornblendit und Gabbro bestehen. Durch die Untersuchungen von HERNÁNDEZ-PACHECO (1953) sind aus dem südlichen Badajoz mehrere Fälle eines allmählichen Über-



Abb. 4. Grobkörniger Gabbro mit Lagen von Hornblendit abwechselnd. Die weißen Stellen sind stark zersetzter Plagioklas. Guadianaufer bei Mérida. 1:10.

ganges kambrischer Schiefer in kristalline Formationen bekanntgeworden. Die Anzeichen deuten darauf hin, daß die Gabbros von Mérida auf ähnliche Weise mit kalkig-tonigen Sedimenten zusammenhängen. Die metamorphen Kalke in der Nähe von Mérida (Carija) scheinen eine solche Annahme zu stützen. Wie überall in Estremadura erschwert auch hier der hohe Verwitterungsgrad der Oberfläche ein eingehendes Studium der petrographischen Zusammenhänge.

II. Allgemeines zu den Lagerstätten Zentral-Estremaduras.

Im Winter 1952/53 besuchte ich die meisten der damals im Abbau begriffenen Mineralvorkommen Zentral-Estremaduras. Das gesammelte Material wurde an den Mineralogischen Instituten von Zürich, Heidelberg und Göttingen optisch, erzmikroskopisch, chemisch, röntgenographisch und spektroskopisch untersucht. Die gewonnenen Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln enthalten, in denen die verschiedenen Erzformationen Zentral-Estremaduras eingehend beschrieben werden. Mit besonderer Ausführlichkeit sind die Amblygonitvorkommen bei Cáceres behandelt, die unter den betrachteten Minerallagerstätten die interessantesten sind.

Der Westen der Iberischen Halbinsel ist für seinen Mineralreichtum bekannt. Schon die Phönizier und Römer sollen hier nach Zinn gegraben haben. Die Queck-

silberminen von Almadén (Ciudad Real) und die Pyritlager von Rio Tinto (Huelva) stellen einmalige Erzansammlungen dar. Auch sind Portugal und Westspanien die bedeutendsten Wolframerzeuger Europas. Die Lagerstätten sind wohl ausnahmslos an die großen herzynischen Granitintrusionen gebunden. Dies gilt vor allem für die in die Hunderte gehenden Vorkommen von Wolfram und Zinn. Der Schwerpunkt ihrer Verbreitung liegt entlang einem weitgespannten Bogen, der sich von La Coruña über Cáceres nach Linares (Jaén) zieht. AHLFELD (1954) bezeichnet ihn als *Zinnbogen*. Sein Verlauf spiegelt sich in der tektonischen Anordnung der großen Granitintrusionen wider. Die weiter ostwärts gelegenen gewaltigen Granitgebiete der Sierra de Gredos und Sierra de Guadarrama sind nahezu frei von Wolfram und Zinn.

Die nutzbaren Mineralvorkommen Zentral-Estremaduras lassen sich drei mineralogischen Gruppen zuordnen. Die erste umfaßt die Zinnstein- und Amblygonitgänge. Bei Cáceres tritt Amblygonit in solchen Mengen auf, daß er verschiedentlich abgebaut worden ist. Zur zweiten Formation gehören die Apatitlagerstätten von Cáceres und Logrosán. Den dritten Typ stellen die Wolframitvorkommen dar. Es gibt nach AHLFELD (1954) in Spanien alle Übergänge von Wolframitgängen ohne Zinn zu Zinnsteingängen ohne Wolfram. Die in dieser Arbeit näher beschriebenen Vorkommen gehören zu den reinen Wolframitgängen. Unbedeutende Blei-Zinkgänge kennt man bei Aliseda (westlich von Cáceres) und Antimonitadern, die ebenfalls nicht ausgebeutet werden, bei Valencia de Alcántara.

Die Zinn- und Wolframlagerstätten finden sich bevorzugt in der Nähe der Granitkontakte und in den sedimentären Dachzonen der Batholite. Die Gänge treten sowohl im Granit wie im Nebengestein auf. Die reichsten Vorkommen sind an kleine, wenig abgetragene Granitkuppeln gebunden, die oft ihre Umgebung überragen. Hierher gehören in Zentral-Estremadura die Zinnminen von Logrosán (mehrere andere Vorkommen in Galizien, dem wichtigsten Wolframdistrikt Spaniens). Die Gänge streichen in Zentral-Estremadura durchweg N bis NE, d. h. mehr oder weniger senkrecht zur tektonisch bedingten Hauptstreichrichtung NW. Auffallend ist dasselbe NE-Streichen der Gänge in einigen der bedeutendsten Wolframvorkommen Galiziens (z. B. Santa Comba, La Coruña; Peña del Seo, León; Casayo, Orense), wo das tektonische Streichen NNE ist. Die Vererzung ist offensichtlich etwas jünger als die herzynische Verfaltung.

Was den Lagerstättentyp anbetrifft, sind die Vorkommen in Zentral-Estremadura durchweg pneumatolytisch bis hydrothermal. Dies gilt vor allem auch von den stets als Pegmatite betrachteten Amblygonitlagerstätten bei Cáceres. Es handelt sich um pneumatolytische Zinngänge, die durch auffallend reichliches Einbrechen von Amblygonit gekennzeichnet sind. Außer in diesen Vorkommen, wo noch einige seltene Phosphate auftreten, ist der Mineralbestand sonst recht artenarm. In den Wolframgängen wiederholt sich die Mineralparagenese Quarz, Wolframit, Arsenkies, manchmal mit Muskowit, Turmalin und Scheelit, durch ganz Westspanien. Gangart ist überall Quarz.

Die wirtschaftliche Bedeutung des Bergbaus ist in Zentral-Estremadura gering. Das größte Unternehmen ist das Phosphatbergwerk von Aldea Moret in unmittelbarer Nähe von Cáceres. Der Wolfram- und Zinnbergbau wird in äußerst primitiver Weise, meist in reinem Raubbau betrieben. Vielfach wird nur im Tagbau gearbeitet und das Gebiet nach kurzem wieder verlassen. An diesen Verhältnissen

sind zum Teil die Kleinheit und Armut der unzähligen zerstreuten Vorkommen schuld. Systematische Aufschlußarbeiten werden nicht vorgenommen. Das Erz wird von Hand geklaubt und zerkleinert und dann durch Waschen in Holzkanälen oder Schüsseln konzentriert. Die modernen Anlagen verwenden Schütteltische. Zinnstein wird an einigen Sammelstellen (z. B. in Logrosán) und auf den größeren Gruben in Galizien magnetisch von Wolframit getrennt. Arsenkieshaltige Konzentrate werden zuerst abgeröstet.

Logrosán, das wichtigste Zinnbergbauggebiet in Zentral-Estremadura, hat eine monatliche Erzeugung von rund etwa 10 t Zinnsteinkonzentrat. Die größte Wolframmine Zentral-Estremaduras, die Mina Santa Gema bei Valencia de Alcántara, produzierte 1953 monatlich 3—5 t Wolframitkonzentrat mit mindestens 65 % WO_3 . Für den gesamtspanischen Wolframbergbau gibt AHLFELD (1954) neue Zahlen. Danach blieb Spanien mit 800 t Konzentrat jährlich stets weit hinter Portugal zurück, dessen Jahresproduktion vor kurzem noch 5000 t erreichte. Das Schwerkgewicht der spanischen Produktion liegt in Galizien (Santa Comba nordwestlich von Santiago de Compostela, mit 50 t monatlich). Für die mittleren Erzgehalte der Gänge wird 0,1—1,0 % WO_3 angegeben. Bei durchschnittlichen Gangmächtigkeiten von 10—40 cm muß aber noch eine Menge Nebengestein mitabgebaut werden.

III. Amblygonit- und Zinnerzlagertstätten.

In Westspanien gibt es zahllose Zinnvorkommen. Viele davon sind mit Wolframit vergesellschaftet. In einigen wenigen tritt Amblygonit auf. Er findet sich an drei Stellen Westspaniens auf Zinngängen so reichlich, daß er abgebaut wurde, nämlich bei Villar del Puerco (nordwestlich Ciudad Rodrigo, Salamanca. AHLFELD 1954 gibt als Lokalität den Namen Barquilla an) und zweimal bei Cáceres (Trasquilón und Valdeflores). Als Seltenheit erwähnt AHLFELD (1954) Amblygonit von der Zinn- und Wolframgrube San Finx bei Noya (La Coruña). Ich fand das Mineral auch auf den Zinnminen von Logrosán. In Zentral-Estremadura tritt Amblygonit nicht mit Wolframit zusammen auf, sondern ist stets an reine Zinngänge gebunden. Im folgenden werden die Lagerstätten von Cáceres und Logrosán beschrieben. Die Zinnvorkommen von Montánchez habe ich nicht näher untersucht.

1. *Trasquilón und Valdeflores.*

Die Lokalität *Trasquilón* liegt 9 km südlich der Stadt Cáceres. Ein kleiner, 1 km großer Granitstock taucht dort nur unmerklich aus der weiten kambrischen Ebene. Das Gestein ist ein sehr muskowitzreicher, feinkörniger Granit. Eine chemische Analyse befindet sich in Tabelle I (Analyse II). Der Quarz und die Feldspäte weisen zahlreiche Muskowiteinschlüsse auf. Als Übergemengteile kommen Turmalin (korrodiert und mit grünen pleochroitischen Höfen) und Apatit vor. Vereinzelt fand ich in einer zersetzten Partie des Granits feinverteilten grünen *Uranglimmer*, $\text{A}(\text{UO}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{—}12 \text{ H}_2\text{O}$. Er ist zweiachsig negativ mit 2V klein, N_x blaßrosa bis blaugrün (je nach Dicke) und N_z grün. In UV-Licht fluoresziert das Mineral intensiv gelbgrün. Eine Spektralaufnahme deutet auf Torbernit ($\text{A} = \text{Cu}$), während Optik und Fluoreszenz für Autunit ($\text{A} = \text{Ca}$) sprechen. Torbernit hat umgekehrten Dichroismus und ist angeblich nicht fluoreszierend.

Eine Gruppe annähernd paralleler, N-S verlaufender Gänge setzt im Granit auf. Das Einfallen ist durchschnittlich 70° gegen außen (von der Mitte des Stockes aus gesehen). Es handelt sich um Schrumpfungsrisse im Granit. Die Breite der Gänge beträgt 10—80 cm. Die Salbänder sind überall scharf ausgebildet und meist von einer dünnen Tonschicht (Gangletten) begleitet. Die Gangfüllung besteht aus Quarz und untergeordnet Amblygonit. Entlang den Gangwänden ist spärlich Zinnstein eingewachsen. In unregelmäßig zerstreuten Nestern finden sich

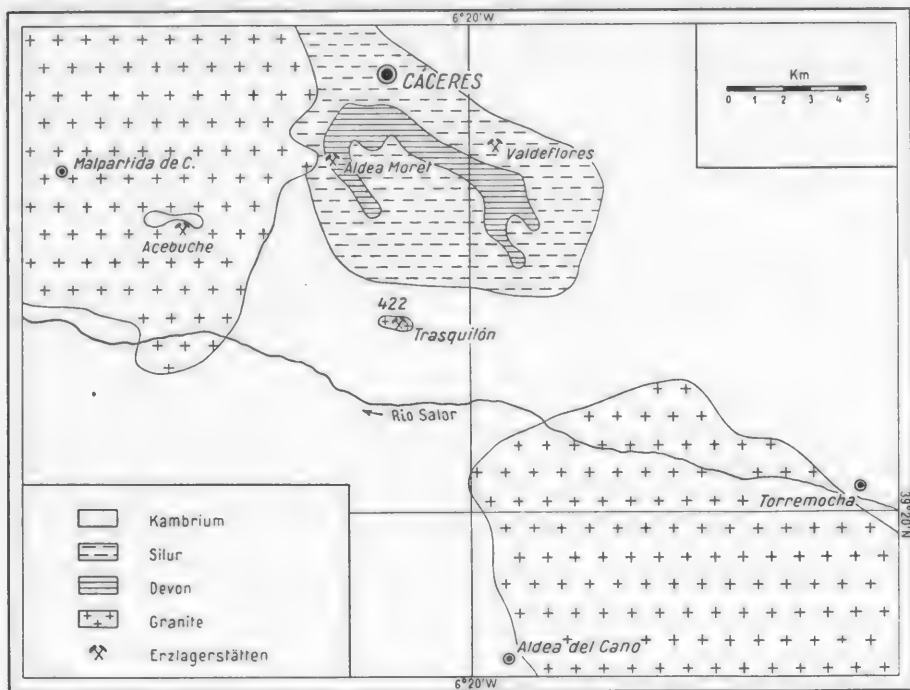


Abb. 5. Geologische Karte der Gegend von Cáceres (Westspanien). Nach eigenen Aufnahmen unter Benützung des Blattes 704, Cáceres, der geologischen Karte von Spanien 1:50000.

die im sulfidischen Nachhall vieler Zinnlagerstätten weltweit verbreiteten Paragenesen von Zinnkies. Mengenmäßig sind sie ohne Bedeutung. Auf einigen Gängen wird die ganze Gangmasse von spät eingedrungenem dichtem Muskowit verdrängt. Feldspat und Turmalin fehlen. In Tabelle 2 sind alle Mineralien zusammengestellt, die ich auf der Lagerstätte gefunden habe.

Tabelle 2. Paragenese der Lagerstätte von Trasilón (9 km S Cáceres).

Quarz	Pseudomalachit	Kupferkies
Amblygonit	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Zinkblende
$\text{LiAl}(\text{F},\text{OH})\text{PO}_4$	Goethit	Covellin
Muskowit	Zinnkies:	Magnetkies
Zinnstein	gewöhnlicher Z.	Wismut
Apatit	$\text{Cu}_3\text{FeSnS}_4$	
Angelit	isotroper Z.	Gold (eluvial)
$\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3$	rosa Z.	
Childrenit	Arsenkies	Uranglimmer
$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{AlPO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Pyrit	(im Granit)

Die Lagerstätte von *Valdeflores* befindet sich 5 km südöstlich von Cáceres in einem Tal zwischen zwei steilen Quarzitzügen. In der Umgebung der Grube treten turmalinisierte Silurschiefer zutage. Granite fehlen im Gegensatz zum Vorkommen von *Trasquilón*, sonst zeigen sich ähnliche Verhältnisse. Die Turmalinisierung der Schiefer, die nur im Mikroskop sichtbar wird, ist nicht unmittelbar an das Auftreten der Gänge gebunden. Sie dürfte im Gegenteil älter sein als die Lagerstättenbildung. Der Turmalin ist feinstenglig und parallel der Schieferung angeordnet. In den Gängen selbst tritt kein Turmalin auf. Es ist anzunehmen, daß in nicht zu großer Tiefe Granit ansteht.

Eine Reihe nahezu senkrechter Gänge durchsetzt diskordant die Schiefer. Es sind Verwerfungsspalten, die NNE streichen. Die Gänge sind bis über 50 cm mächtig. Sie haben gutausgebildete Salbänder, die von rotem Gangletten begleitet werden. Tonige Klüfte durchziehen auch die Gangmasse selbst. Am Rand eines Ganges beobachtete ich Schieferereinschlüsse, die zahlreiche Zinnsteinreste enthielten. Daß es sich um Schieferereinschlüsse handelte, beweisen die reichlich vorhandenen Turmalinnadeln, die in den Gängen nicht auftreten. Die Gangfüllung besteht aus Quarz und untergeordnet Amblygonit, Muskowit und Zinnstein. Muskowit verdrängt alle übrigen Mineralien und hat auch den Zinnstein durchwachsen. Sulfide (Zinnkies, Arsenkies, Pyrit) sind selten. Feldspäte fehlen. An einer Stelle tritt ein weißes Tonmineral in großer Menge auf. Kleine Trümer mit dicken Muskowitbestegen durchschwärmen die angrenzenden Schiefer. In der Mitte führen sie Quarz und vereinzelt eingewachsene Kristalle von Zinnstein und blauem Apatit.

Weder die Lagerstätten von *Trasquilón* noch diejenigen von *Valdeflores* stellen Pegmatite dar, wie es in der Literatur meist angegeben wird. Vielmehr handelt es sich um hochtemperierte Zinngänge mit noch pneumatolytisch gebildetem Zinnstein. Die Hauptvererzung ist wohl hochhydrothermal, wie die Sulfide beweisen. Greisenbildung fehlt. Die Paragenese ist ziemlich außergewöhnlich. Sonst findet sich Amblygonit fast nur in Granitpegmatiten des lithium- und phosphorreichen Typs zusammen mit anderen Phosphaten, Spodumen und Turmalin. Echte Lithiumpegmatite kommen innerhalb Westspaniens in Galizien bei Lalin (*Pontevedra*) vor. Sie enthalten Spodumen (PARGA PONDAL, CARDOSO 1948).

Wirtschaftlich haben die Amblygonit- und Zinnsteinvorkommen bei Cáceres nur geringe Bedeutung. *Trasquilón* ist ein typisches Beispiel jener kleinen Lagerstätten *Estremaduras*, die nur in Zeiten hoher Metallpreise und auch dann nur im Tagbau an den Ausbissen abgebaut werden. Als ich das Gebiet besuchte, war der Abbau neu aufgenommen worden. Dadurch entstanden viele neue und wertvolle, wenn auch seichte Aufschlüsse. Abgebaut wurde damals Amblygonit. Das Gestein wurde gesprengt und handgeklaut. Zinnstein wusch man aus den eluvialen Seifen auf der Südseite der Granitkuppe. In den Gängen ist Zinnstein nicht bauwürdig. Die Grube von *Valdeflores* hat bedeutend höhere Zinngehalte. Ein ehemals reger Bergbau fand auf beiden Talseiten statt, von dem noch mehrere verlassene Grubeneingänge zeugen. Bei meinem Besuch wurde nur in einem einzigen Stollen auf der Nordseite des Tales etwa 35 m unter Tag gearbeitet. Man gewinnt sowohl Zinnstein als auch Amblygonit.

Quarz. Derber Quarz bildet die Hauptmasse in den Gängen von *Trasquilón* und *Valdeflores*. Er ist weiß und meist sehr grobkörnig. Es sind auch Drusen mit

großen farblosen und violetten Kristallen vorgekommen. Sie zeigen nur die beiden Rhomboeder und das hexagonale Prisma. Im Dünnschliff enthält der Quarz feine Einschlüsse. Manchmal lassen sie sich als Muskowit erkennen. Besonders in Valdeflores sind teilweise Verdrängungen des Quarz durch Muskowit häufig und sehr charakteristisch. Sie werden unter Muskowit beschrieben.

Amblygonit, $\text{LiAl}(\text{F},\text{OH})\text{PO}_4$. Der Name Amblygonit wird sowohl für die ganze Mischkristallreihe als auch für die fluorreichen Glieder allein gebraucht. Die Glieder mit über 50 Atomprozent Hydroxyl heißen Montebrasit. Spuren von Natrium treten an Stelle von Lithium stets in die Formel ein. Bei Natromontebrasit (nur von Fremont County, Colorado) überwiegt Natrium gegenüber Lithium. Amblygonit ist triklin. Heute wird allgemein die kristallographische Aufstellung von RICHMOND und WOLFE (PALACHE, RICHMOND, WOLFE 1943) benützt. Sie ist auf die Elementarzelle bezogen und wurde an vorzüglichen Kristallen von Hebron (Maine) ermittelt. Diese Autoren gaben auch neue Angaben über die Spaltbarkeiten, die von denjenigen DANAS erheblich abweichen. Die Transformationsformel DANA nach RICHMOND und WOLFE ist 001/011/100.

Amblygonit dürfte mit durchschnittlich 20% am Aufbau der Gänge von Trasquilón und Valdeflores beteiligt sein. Es handelt sich um Montebrasit. Er tritt in unregelmäßiger Verteilung in derben grobspätigen Massen auf. Einzelne Individuen sind bis 10 cm groß. Sie sind mit Quarz durchwachsen, mit dem sie gleichzeitig entstanden sind. Der Amblygonit ist cremeweiß mit grünblauen Stellen, die gegen 0,01% Kupfer enthalten. Der Kupfergehalt ist sekundär und auf Verwitterung von Kupfersulfiden zurückzuführen. Polysynthetische Verzwillingung nach $(\bar{1}\bar{1}1)$ tritt in fast allen untersuchten Dünnschliffen auf. Mehrfach beobachtete ich eine auffallende Gitterstruktur (Trasquilón). Sie beruht auf zwei Systemen lamellarer Verzwillingung. Auf dem Universaldrehtisch konnte gezeigt werden, daß die beiden Reihen von Lamellen nach demselben Gesetz $(\bar{1}\bar{1}1)$ verzwillingt sind. Die Verwachsungsebene ist im einen Fall ebenfalls $(\bar{1}\bar{1}1)$, im andern Fall eine dazu schiefe, weniger scharf ausgebildete Fläche. Drusen mit freientwickelten Kristallen sind nicht gefunden worden.

Optische Eigenschaften. Die Hauptbrechungsindizes wurden mit Hilfe geeigneter Immersionsöle auf dem Universaldrehtisch bestimmt. Die Öle wurden solange gemischt, bis die BECKESche Linie für den gesuchten Hauptbrechungsindex verschwand. Dabei arbeitete ich, wie auch bei allen folgenden Lichtbrechungsbestimmungen, ohne Segmente. Ich bekam auf diese Weise gute Ergebnisse. Die Stellung extremer Lichtbrechung läßt sich nämlich auf dem Universaldrehtisch auch ohne Segmente finden, wenn die Abweichung von der Horizontallage gering

Tabelle 3. Lichtbrechung und Achsenwinkel des Montebrasit von Cáceres.

Montebrasit von Trasquilón (9 km S Cáceres)	Montebrasit von Valdeflores (5 km SE Cáceres)
N_X (Na) 1,612	N_X (Na) 1,598
N_Y 1,620 (berechnet 1,621)	N_Y 1,612 (berechnet 1,611)
N_Z 1,635	N_Z 1,621
(Genauigkeit 0,001)	(Genauigkeit 0,001)
$2V_Z$ 78° (Genauigkeit 2°)	$2V_X$ 82° (Genauigkeit 2°)

ist. Daher suchte ich stets solche Mineralkörner aus, deren eine Hauptschwingungsrichtung ungefähr in der Präparatenebene lag. Zwischen den U-Tischsegmenten ein Immersionspräparat zu verschieben, ist eine umständliche Sache. Bei Amblygonit genügt das Gewicht des oberen Segmentes, um die gutschaltenden Körner zu zertrümmern.

In der Reihe Amblygonit-Montebrasit steigt die Lichtbrechung mit abnehmendem Fluorgehalt. Die gleiche Lichtbrechung wie der Amblygonit von Trasquilón hat derjenige von Kimito, SW-Finnland (PEHRMAN 1945). Die Lichtbrechung des Amblygonit von Valdeflores hatte bereits BACKLUND bestimmt. Er gelangte zu etwas niedrigeren Werten als die meinigen sind (N_x 1,596, N_y 1,608, N_z 1,617 nach dem Handbuch der Mineralogie von HINTZE). VOLBORTH (1951) berichtet dieselbe Lichtbrechung, die ich am Amblygonit von Valdeflores bestimmte, von einem Vorkommen bei Eräjärvi, Zentral-Finnland. Die Achsenwinkel, die ich gemessen habe, schwanken etwas (bei den Schliffrn von Trasquilón zwischen 74° und 82°). Doch hat dies nichts zu bedeuten.

In den Dünnschliffen sind stets zwei Spaltrichtungen vorhanden, (100) vollkommen und (011) deutlich. Daneben werden zwei weitere Spaltbarkeiten angegeben, (110) gut und (001) unvollkommen, die aber in meinen Schliffen nicht auftreten. Auch NEL (1946) konnte nur (100) und (011) beobachten, desgleichen VOLBORTH (1951). Mit Hilfe dieser Spaltbarkeiten bestimmte ich auf dem Universaldrehtisch die optische Orientierung des Amblygonit von Trasquilón. Ich führte fünf Messungen an verschiedenen Kristallindividuen durch, die auffallend gute Übereinstimmung zeigten (Streuung etwa 2° und noch innerhalb der Fehlergrenzen). Die gemittelten Werte sind in Tabelle 4 neben zwei anderen neuen Bestimmungen wiedergegeben. Anscheinend ist die optische Orientierung von Montebrasit nur wenig vom Fluorgehalt abhängig.

Für fluorreiche Glieder der Amblygonitreihe sind mir keine neuen Messungen bekannt. Die älteren Daten beruhen alle auf irrtümlichen Spaltbarkeiten. Unglücklicherweise hat auch PEHRMAN (1945) seinen Messungen an Montebrasit noch die alten Angaben von DANA zugrunde gelegt. Er betrachtete seine beiden Spaltbarkeiten als (110) und (001) (nach der Aufstellung von RICHMOND und WOLFE). Doch muß es sich um (100) und (011) handeln. Dies geht aus den Bestimmungen von RICHMOND und WOLFE (PALACHE, RICHMOND, WOLFE 1943) hervor, die die optische Orientierung von Montebrasitkristallen unabhängig von den Spaltbarkeiten ermittelten. Ich habe PEHRMANs Werte auf die richtige Indizierung transformiert und dabei nahezu dieselbe Orientierung erhalten wie aus den Messungen am Amblygonit von Trasquilón.

Tabelle 4. Neue Bestimmungen der optischen Orientierung von Montebrasit.

	ϕ			ϵ		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
X	23°	19°	19°	62°	83°	69°
Y	-80°	-72°	-78°	68°	69°	72°
Z	158°	130°	156°	38°	21°	28°

I. Trasquilón, Cáceres, W-Spanien; Fluor 1,13% (WEIBEL).

II. Hebron, Maine, USA; Fluor 5,45% (PALACHE 1943).

III. Karibib, SW-Afrika; Fluor 5,40% (NEL 1946).

Chemische Eigenschaften. Die chemischen Analysen wurden von möglichst frischen Proben ausgeführt, die aber dennoch nicht ganz frei von kleinsten Einschlüssen waren. Sie machen volumenmäßig etwa ein Zehntelprozent aus und bestehen sehr wahrscheinlich aus Muskowit. Ich benützte im allgemeinen die analytischen Methoden von HILLEBRAND, LUNDELL, BRIGHT, HOFFMAN (1953). Bei der Bestimmung des Lithium und Natrium wendete ich den Aufschluß von LAWRENCE SMITH und Extraktion des Lithiumchlorid mit Amylalkohol an. Das Aluminium wurde mit Oxychinolin in ammoniakalischer Lösung gefällt. Die Abtrennung des Phosphors erfolgte wie üblich als Phosphomolybdat. Die Werte für Wasser wurden nach der PENFIELDSchen Methode mit Natriumwolframat als Schmelzmittel gewonnen. Sie sind etwas unsicher.

Das Fluor ist nach der Destillationsmethode bestimmt. Dabei hielt ich mich an die Vorschriften von GEYER (1943). Die Abtrennung erfolgt als Hexafluorkieselsäure aus perchlorsaurer Lösung in einem Dampfstrom bei 140°. Das Destillat wird mit Thoriumnitrat bei pH 3,5 titriert. Als Indikator dient Natriumalizarinsulfonat, das mit überschüssigem Thorium einen roten Farblack bildet. Dieses elegante Verfahren liefert ausgezeichnete Resultate. Fein verrieben ist Amblygonit in 70% iger Perchlorsäure nach längerem Kochen löslich.

Tabelle 5. *Chemische und spektroskopische Analysen des Montebrasit von Cáceres (Analytiker WEIBEL).*

Montebrasit von Transquillón (9 km S Cáceres)				Montebrasit von Valdeflores (5 km SE Cáceres)			
Li ₂ O	9,57	Formel		Li ₂ O	9,22	Formel	
Na ₂ O	0,11	Li, Na	1,91	Na ₂ O	0,59	Li, Na	1,91
Al ₂ O ₃	34,7	Al	2,02	Al ₂ O ₃	34,4	Al	2,03
P ₂ O ₅	48,0	P	2,01	P ₂ O ₅	47,3	P	2,00
H ₂ O	6,4	OH, F	2,00	H ₂ O	5,2	OH, F	2,00
F	1,13	O	8,00	F	4,40	O	8,00
Rest	0,26	H ₂ O	0,14	Rest	0,45	H ₂ O	0,21
F = 0	100,17			F = 0	101,56		
	0,48				1,85		
Total	99,69	OH:F = 10:1		Total	99,71	OH:F = 2:1	
In Prozenten der Endglieder				In Prozenten der Endglieder			
Montebrasit 91%				Montebrasit 65%			
Amblygonit 9%				Amblygonit 35%			
Rest				Rest			
MgO	0,1			MgO	0,2		
SiO ₂	0,05			SiO ₂	0,1		
SnO ₂	0,06			SnO ₂	0,02		
TiO ₂	0,05			TiO ₂	0,13		

In geringeren Mengen: Fe, Mn, Ca, Cu (0,001—0,01%), Ga.
Spektroskopisch nicht festgestellt: Be, V, As.

Proben wurden mit Kohle fünffach verdünnt. Es wurden je zwei Eichpunkte aufgenommen (MgO 1,0% und 0,1%. SiO₂ 1,0% und 0,1%. SnO₂ 0,5% und 0,05%). Die verwendeten Spektrallinien sind Fe I 3024,033, Mg I 3096,899, Si I 2881,578, Sn I 3034,121. Die Resultate stellen Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen dar. Die Genauigkeit beträgt etwa 30%. Titan bestimmte ich kolorimetrisch nach Abdestillieren des Fluors.

Die Berechnung der Formel wurde dem Inhalt der Elementarzelle entsprechend auf 8 Sauerstoffatome bezogen. (F,OH) wurde gleich 2 gesetzt und der Rest des Wassers als H₂O angeführt. Die akzessorischen Elemente ließ ich bei der Berech-

Eine Spektralanalyse zeigte die Anwesenheit von Magnesium, Silizium, Zinn und Titan in erheblichen Mengen. Magnesium, Silizium und Zinn bestimmte ich nach dem Kathodenglimmschichtverfahren quantitativ-spektroanalytisch. Als inneren Standard benützte ich 1% Fe₂O₃. Die

nung unberücksichtigt. Einen leichten Wasserüberschuß zeigen auch einige Amblygonitanalysen von anderen Vorkommen. Der Siliziumgehalt ist wohl auf die Einschlüsse zurückzuführen. Auffallend ist der hohe Zinngehalt, der in Trasquilón auch im Apatit und Angelit gefunden wurde. Während der Mineralbildung muß die Zinnkonzentration der Lösungen erheblich gewesen sein. Darauf deutet auch das Vorherrschen von Zinnkies unter den Sulfiden. Titan fehlt nach NEL (1946) im Amblygonit von Karibib, während es in Trasquilón auch im Apatit und Angelit auftritt. Der Amblygonit von Valdeflores ist schon von DOERPINGHAUS (1914) analysiert worden, mit etwas anderem Ergebnis. Abschließend werden noch einige d-Werte einer Röntgenpulveraufnahme des Amblygonit von Trasquilón wiedergegeben (Tabelle 6).

Muskowit. In einigen Gängen von Trasquilón tritt Muskowit in zusammenhängenden mächtigen Massen auf. Er ist spät gebildet worden und verdrängt alle andern Mineralien. Im Handstück ist er dicht erscheinend und von einer gewissen Ähnlichkeit mit Wachs. Der Bruch ist nierig, die Farbe gelblichgrün. Unter dem Mikroskop erkennt man, daß das Mineral aus einem Aggregat von verfilzten Glimmerblättchen besteht. Ihre Größe schwankt erheblich. Der Quarz ist in Berührung mit dem Muskowit stark angegriffen und enthält unzählige Muskowiteinschlüsse. In diesem Zusammenhang ist auch der Muskowitreichtum des angrenzenden Granits, bemerkenswert. Um die Identität mit Muskowiteinwandfrei festzustellen führte ich eine chemische Teilanalyse einer dichten Probe aus (Tabelle 7). Auf Fluor wurde nicht geprüft. Ein ähnliches Muskowitvorkommen mit Amblygonit beschreibt ROBERTS (1948) aus Uganda (Mbale Mine, Singo County, Buganda).

Noch häufiger ist Muskowit auf den Gängen von Valdeflores, wo sein reichliches Auftreten für die Paragenese außerordentlich bemerkenswert ist. Er hat hier ein etwas anderes Aussehen, indem die Glimmerblättchen meist gröber sind (bis ein paar Millimeter). Die Farbe ist hellgelb. In der Literatur war gelegentlich von Pyrophyllit die Rede, doch handelt es sich eindeutig um Muskowit (Analyse in

Tabelle 6. Einige d-Werte in kX des Montebrasit von Trasquilón.

4,65	3,32	2,49	1,954	1,576
4,13	3,17	2,38	1,742	1,282
3,51	2,95	2,12	1,605	1,250

Die beiden stärksten Linien sind kursiv gedruckt.

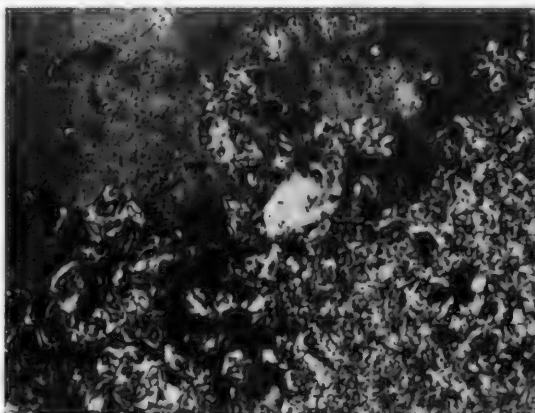


Abb. 6. Muskowit (büschelförmig) verdrängt den Quarz. Trasquilón. 2 Nic., 75mal.

Tabelle 7. Chemische Teilanalysen von Muskowit.

Dichter Muskowit von Trasquilón		Blättriger Muskowit von Valdeflores	
SiO ₂	46,1	SiO ₂	46,0
Al ₂ O ₃	38,2	Al ₂ O ₃	38,5
Fe ₂ O ₃	0,6	Fe ₂ O ₃	0,4
K ₂ O	9,6	K ₂ O	9,2
Glühverlust	5,3	Glühverlust	5,5
Total	99,8	Total	99,6

Tabelle 7). Der Muskowit stellt eine späte Bildungsphase dar und ist zweifellos jünger als die andern Mineralien, die er alle verdrängt. Entlang feinen Rissen dringt er in den Quarz und den Zinnstein ein, weniger häufig dagegen in den Amblygonit. Quarz ist manchmal von feinstem Muskowit völlig durchwachsen. Die allgemeine Folgerung ist, daß der Muskowit am Ende des Bildungsablaufes aus nachgedrungenen hydrothermalen Lösungen abgesetzt wurde, teils durch Verdrängung, teils entlang Klüften. So sind auch die auffälligen Muskowitbestege an den Nebentrümmern entstanden, wo der Muskowit vom Rand her in den Quarz eingedrungen ist.

Zinnstein. Der Zinnstein tritt vor allem entlang den Salbändern im Quarz und Amblygonit auf. Er findet sich aber auch im Innern der Gangmassen, manchmal mit Sulfiden zusammen (Trasquilón). Der Zinnstein ist älter als die übrigen Mineralien und gehört wohl noch in die pneumatolytische Phase hinein. Greisen kommen aber nicht vor. Die Ansicht von DOERPINGHAUS (1914), daß in Valdeflores der Zinnstein den Amblygonit verdrängt, konnte ich nicht bestätigen. Im Erzmikroskop beobachtet man auch sekundären Zinnstein (Trasquilón), der sich aus Zinnkies infolge Oxydation gebildet hat.

Die Zinnsteinkristalle sind ziemlich klein (ein Zentimeter). In Trasquilón haben sie oft leicht gerundete Flächen, die auf teilweise Resorption deuten. In Valdeflores sind sie meist mit Muskowit durchwachsen. Der Muskowit ist an den Korngrenzen eingewandert und dann entlang Rissen ins Innere des Zinnsteins gelangt. Die Farbe ist makroskopisch braunschwarz (in Valdeflores etwas heller). Auffallend ist besonders in den Dünnschliffen von Trasquilón ein ungewöhnlich kräftiger Pleochroismus (N_O grünlich, N_E blutrot), der sich auch im Erzmikroskop bemerkbar macht (Trasquilón). Er hängt mit dem Gehalt an Eisen und Niob zusammen. Die Kristalle sind stets verzwilligt und zeigen einen feinen Zonenbau. Eine Zinnsteinprobe von Trasquilón habe ich chemisch und quantitativ-spektralanalytisch untersucht. Die Ergebnisse befinden sich des bessern Vergleichs wegen bei der Beschreibung von Logrosán zusammen mit einer Analyse von dort (Tabelle 12).

Apatit. Apatit tritt nur untergeordnet auf. In Trasquilón kommt er eingewachsen als stenglige, halbwegs idiomorphe Kristalle vor. Sie sind farblos oder leicht bläulich. Auf den Prismenflächen sind sie vertikal gerieft. Ich bestimmte die Lichtbrechung N_O 1,632, N_E 1,630. Es handelt sich offenbar um Fluorapatit. Eine Spektralaufnahme zeigte die Anwesenheit der folgenden Nebenelemente (nach abnehmenden Konzentrationen geordnet): Sn (0,01—0,05%), Mn, Fe, Al, Ti. Auch hier ist der hohe Zinngehalt bemerkenswert. Zinn hat sich, nachdem die Bildungsphase von Zinnstein abgeschlossen war, in den Phosphaten ganz beträchtlich anreichern können. Apatit findet sich in Trasquilón aber auch als späte Bildung auf Klüften und kleinen Hohlräumen in Form von nadeligen und parallel-faserigen Aggregaten. Sie sind weiß und seidenglänzend. Die Lichtbrechung ist dieselbe wie oben.

In Valdeflores tritt Apatit gelegentlich in kurzsäuligen, hellblauen Kristallen auf. Sie haben glatte Flächen und sind undurchsichtig. Eine kolorimetrische Manganbestimmung ergab 0,3% MnO. Einmal fand ich hellblau durchscheinenden

Apatit als großes rundes Korn im Amblygonit eingewachsen. Es war von etwas Muskowit umgeben und erwies sich unter dem Mikroskop als prachtvoll ausgebildeter Sphärolit. Die Radialrichtung ist optisch positiv. Die optische Achsenrichtung verläuft somit tangential. Die Lichtbrechung ist N_O 1,633, N_E 1,630 und weist auf Fluorapatit. Es dürfte sich um eine Abscheidung entlang einer Kluft handeln, die nachher mit Muskowit ausgefüllt wurde. Es ist bemerkenswert, daß der Kalziumgehalt im Amblygonit nicht mehr als einige Hundertstelprozent ausmacht.

Sulfide. Die Sulfide sind mengenmäßig ohne Bedeutung, finden sich aber in Trasquilón häufig im Quarz und Amblygonit eingesprengt. Sie treten auch in kleinen Nestern auf. Oft sind sie dank ihrer Einbettung vollkommen frisch erhalten, was in der Oxydationszone so nahe der Oberfläche auffallend ist. Von den Sulfiden geht im Amblygonit manchmal eine

Tabelle 8. *Sulfidparagenese von Trasquilón (9 km S Cáceres).*

Blaugrünverfärbung aus, die auf Verwitterungserscheinungen zu-

Zinnkies: gewöhnlich, isotroper u. rosa Arsenkies, FeAsS	Pyrit, FeS ₂ Kupferkies, CuFeS ₂ Zinkblende, ZnS	Covellin, CuS Magnetkies, FeS Wismut, Bi
----------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------

rückzuführen ist (Kupfergehalt). In Valdeflores sind Sulfide seltener. Ich fand Zinnkies, Arsenkies und etwas Pyrit. Die folgenden erzmikroskopischen Beschreibungen beziehen sich auf Trasquilón, von wo mir umfangreicheres Material zur Verfügung stand. Bei der Durchmusterung der Erzanschliffe war mir Herr Prof. Dr. RAMDOHR in Heidelberg sehr behilflich. Die auftretenden Sulfiderze sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Es ist die bekannte Zinnkiesvergesellschaftung, wie sie im Nachhall von Zinnlagerstätten oft gefunden wurde.

RAMDOHR (1944) hat gezeigt, daß neben dem gewöhnlichen tetragonalen Zinnkies der Formel Cu_2FeSnS_4 noch vier andere mit dem Zinnkies eng verwandte Mineralarten auftreten. Er benannte sie Zinnkies ?I—?IV. Zinnkies ?III und ?IV sind bisher nur von der Grube San José bei Carguaicollo in Bolivien erwähnt worden. Dagegen ist Zinnkies ?I und ?II für zahlreiche Vorkommen nachgewiesen. Auch in den Anschliffen von Trasquilón treten ?I und ?II auf, doch überwiegt gewöhnlicher Zinnkies bei weitem.

Der gewöhnliche Zinnkies ist das häufigste Sulfid in Trasquilón. Er ist von Auge blaugrün metallisch und im Erzmikroskop grauoliv. Fast immer enthält er unzählige tröpfchenförmige Entmischungskörper von Zinkblende, oft in zwei Generationen, einer gröbern und einer feindispersen, nur in Öl sichtbaren. Bemerkenswerterweise fehlen manchmal Kupferkiesentmischungen. Als ziemlich frühes Sulfid wird Zinnkies von Kupferkies verdrängt. Zinnkies beobachtet man auch in Form von Reaktionsrändern zwischen Zinnstein und Kupferkies.

Zinnkies ?I wird kurz rosa Zinnkies genannt, weil er im Erzmikroskop auffallend braunrosa ist. Er ist stark anisotrop und reflexionspleochroitisch. Das Gitter ist wurztitähnlich. Als Formel kommt vielleicht $Cu_3Fe_2SnS_6$ in Frage. In Trasquilón tritt er nur in geringer Menge auf. In einem Anschliff umschließt gewöhnlicher Zinnkies Covellin, der seinerseits Körner von rosa Zinnkies enthält. RAMDOHR (1944) betrachtet rosa Zinnkies als eine stabile Mineralart (ungleich dem Wurtzit).

Zinnkies ?II wird kurz isotroper Zinnkies genannt. Er ist im Erzmikroskop isotrop und etwas dunkler als gewöhnlicher Zinnkies. Vielleicht entspricht er einer kubischen Hochtemperaturmodifikation des Zinnkies. Das Gitter ist zinkblendeähnlich. Im Material von Trasquilón konnte er häufig



Abb. 7. Gewöhnlicher Zinnkies (heller grau) wird von isotropem Zinnkies (dunkler grau) lamellenartig verdrängt. Gegen Kupferkies (weiß) wieder gewöhnlicher Zinnkies. Trasquilón. Auflicht, 1 Nic., 350mal, Öl.

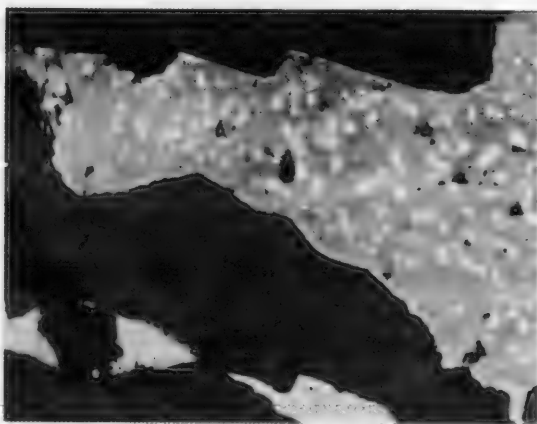


Abb. 8. Zinnstein (dunkelgrau) und Zinkblende (mittelgrau) mit Kupferkiesentmischung (weiß). Am Rand von Zinnstein gewöhnlicher Zinnkies (hellgrau). Trasquilón. Auflicht, 1 Nic., 350mal, Öl.

beobachtet werden. Eigenartig ist eine lamellenförmige Verdrängung von gewöhnlichem Zinnkies durch isotropen, der seinerseits gegen Kupferkies wieder von gewöhnlichem Zinnkies verdrängt wird. Die Verdrängungsfolge ist in diesem Fall gewöhnlicher Zinnkies — isotroper Zinnkies — gewöhnlicher Zinnkies — Kupferkies.

Arsenkies und Pyrit finden sich oft in schönen, idiomorphen Kriställchen im Quarz und Amblygonit eingewachsen. Ungeachtet ihrer großen Kristallisationsfreudigkeit darf man sie wohl als frühe Bildungen ansehen. Entlang Bruchflächen wird Arsenkies von zugewandertem, jüngerem Kupferkies teilweise verdrängt. Zinkblende ist häufig und zwar nicht nur als Entmischungskörper im Zinnkies, sondern auch als selbständige Kristalle. Die Zinkblende zeigt oft schöne Entmischungen von Kupferkies. Wie zwischen Kupferkies und Zinnstein treten manchmal auch zwischen Zinkblende und Zinnstein Reaktionssäume von Zinnkies auf. Spuren

von Covellin kommen als Produkt beginnender Verwitterung in Begleitung des Kupferkies fast stets vor. Der Covellin ist hin und wieder zu schönen Schnüren angeordnet. Magnetkies und gediegen Wismut sind nur ganz vereinzelt festgestellt worden.

Augelit, $\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3$. Augelit wird hier zum ersten Mal für Spanien beschrieben. In Europa kennt man das Mineral nur noch von der Westanå-Grube

bei Näsium (westlich von Carlsham, Kristianstad, Schweden). Auf der Erde sind bisher etwa acht Fundpunkte erwähnt (s. PALACHE, BERMAN, FRONDEL 1951 und SEAMAN 1953). Augelit habe ich nur in Trasquilón gefunden. Er kommt in Form von dünn tafelförmigen, klaren, farblosen Kriställchen oft im Amblygonit eingewachsen vor. Der Augelit ist leicht angefrissen, als würde er von Amblygonit verdrängt. In einer Druse fand ich auch eine prachtvolle Stufe mit tafelförmigen, aufgewachsenen Kristallen. Sie sind etwa zentimetergroß. Auf der Oberfläche sind sie zartgrün schimmernd (Kupferimprägnation). Die Bruchflächen sind farblos klar.

Augelit ist monoklin. Ich ermittelte die Lichtbrechung eingewachsener Kristalle. Auch bestimmte ich die optische Orientierung an Dünnschliffen mit Hilfe der beiden vollkommenen Spaltbarkeiten nach (110). Meine Werte sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Sie stehen in völliger Übereinstimmung mit den Daten, die PRIOR und SPENCER 1895 (s. PALACHE, BERMAN, FRONDEL 1951) und PEACOCK und MODDLE (1941) mitteilten. Dagegen zeigt der Augelit in den Dünnschliffen von Trasquilón eine ziemlich auffällige Achsen-

dispersion (horizontal), welche an dem bolivianischen Material von PRIOR und SPENCER nicht beobachtet wurde. In einer Spektralaufnahme ließ sich wie beim Amblygonit und Apatit ein auffallender Zinngehalt nachweisen. Auch Titan tritt in Spuren auf. Eine Röntgenpulveraufnahme ergab die schon von PEACOCK und MODDLE (1941) ermittelten d-Werte.

Childrenit, $(\text{Fe, Mn})\text{AlPO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die eisenreichen Glieder der Reihe heißen Childrenit, die manganreichen Eosphorit. Childrenit ist hier zum ersten Mal für Spanien erwähnt. Eosphoritkristalle fand man einmal auf einer kleinen Kluft in Galizien bei El Son am Río von Noya, La Coruña (CARDOSO, PARGA PONDAL 1934). Beide Mineralien sind auf der Erde nur von wenigen Lokalitäten bekannt. Childrenit beobachtete ich in Trasquilón als Seltenheit auf einigen kleinen Drusen im Quarz aufgewachsen. Die Kristalle sind klein (ein paar Millimeter), langprismatisch-spießig und vertikal gestreift. Sie zerbrechen sehr leicht. Zum Teil sind sie mit feinem Apatit überkrustet. Die Oberfläche ist matt, die Farbe gelblichbraun. Es handelt sich um Bildungen im Ausklang der hydro-

Tabelle 9. *Optische Eigenschaften des Augelit von Trasquilón (9 km S Cáceres).*

N (Na)	1,574	X	b
N _Y berechnet	1,576	Z \wedge c	+35°
N _Z	1,588	2V _Z	50°
(Genauigkeit 0,001)		(Genauigkeit 2°)	

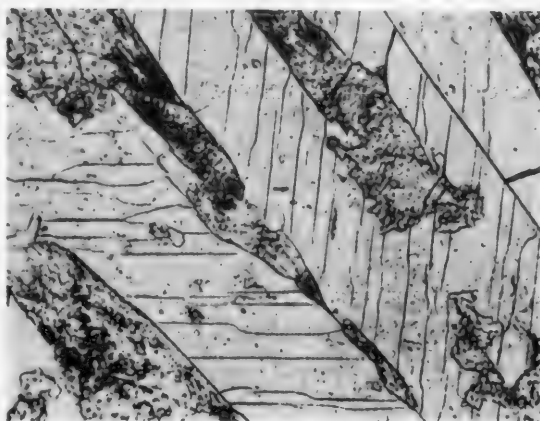


Abb. 9. Augelit (leistenförmige Kristalle) teilweise korrodiert, mit Spaltbarkeit nach (110). Eingewachsen in Amblygonit. Trasquilón. 1 Nic., 75mal.

thermalen Tätigkeit. Ich bestimmte die folgenden optischen Daten (Tabelle 10). Für eine chemische Analyse ist zu wenig Material vorhanden.

Tabelle 10. *Einige optische Daten des Childrenit von Trasilón*
(9 km S Cáceres).

N_X (Na)	1,647	$Y \sim$ Längsachse (c)
N_Y berechnet	1,669	$2V_X$ 33°
N_Z	1,671	(Genauigkeit 2°)
(Genauigkeit 0,001)		Dispersion $r > v$, stark

HURLBUT (1950) fand am Childrenit von Tavistock (Devonshire, England) N_X 1,643, N_Y 1,678, N_Z 1,684, $2V$ 50°, $Y \wedge c$ 8°. Die Identität der Kristalle von Trasilón ist aber nicht zu bezwei-

feldn. Nach einer privaten Mitteilung von Herrn Dr. BARNES, National Research Council, Ottawa, stimmen die Röntgenpulveraufnahmen des Childrenit von Trasilón und des Originalmaterials von Tavistock völlig überein. In Tabelle 11 befinden sich einige gemessene d-Werte. Die optische Achsendispersion $r > v$ ist typisch für die eisenreichen Endglieder. Größere Mangangehalte bewirken eine umgekehrte Dispersion $r < v$ zusammen mit einer Abnahme der Lichtbrechung (die Angabe über die Dispersion im neuen Dana ist unvollständig, s. PALACHE, BERMAN, FRONDEL 1951, S. 938). Nach HURLBUT (1950) sind gutentwickelte Kristalle der Childrenit-Eosphoritreihe stets verzwilligt und optisch monoklin. Röntgenographische Untersuchungen führten aber zu einer orthorhombischen Raumgruppe (BARNES, SHORE 1951). Bislang scheint diese Anomalie noch nicht geklärt zu sein.

Weißer Ton. In dem derzeit betriebenen Stollen von Valdeflores besteht an einer Stelle die Gangfüllung aus weißem, festem Ton. Er ist schon früher beobachtet worden, ohne daß man seine mine-

Tabelle 11. *Einige d-Werte in kX des Childrenit von Trasilón.*

5,20	3,37	2,41	2,04	1,297
4,34	3,08	2,37	1,537	1,260
3,51	2,80	2,07	1,518	1,244

Die beiden stärksten Linien sind kursiv gedruckt.

ralogische Zusammensetzung richtig erkannte. Man hat es mit einer lokalen Zersetzung der Gangmasse durch hydrothermale Wässer zu tun. Der Ton ist ein Umwandlungsprodukt. In einzelnen Absonderungsflächen lassen sich noch frühere Kristallgrenzen erkennen. Manchmal findet man zersetzte Muskowitreste. Ich verdanke Herrn Dr. BRAITSCH in Göttingen die röntgenographische Untersuchung einer reinen Probe. Der Mineralbestand ist zu rund 60% „Fireclay“ (Kaolinmineral), zu etwa 25% zersetzter Feldspat und zu restlichen 15% Montmorillonit. Der Feldspat ist sicher sekundär gebildet, da er in den Gängen selbst nicht auftritt.

Pseudomalachit, $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4 \cdot H_2O$, Goethit, Gold. Diese Mineralien habe ich als Seltenheiten in Trasilón festgestellt. Ein smaragdgrünes Kupferphosphat bildet manchmal feine Kluftfüllungen im Quarz. Seine Identität mit Pseudomalachit konnte ich röntgenographisch allerdings nicht nachprüfen, da mir kein Vergleichsmaterial zugänglich war. Doch sprechen die Lichtbrechung ($N_X \sim 1,8$) und die chemische Zusammensetzung ziemlich sicher für Pseudomalachit. Die mikrokristallinen Aggregate sind ein Sekundärprodukt. — Goethit mit Lepidokrokotit bildet ebenfalls feine Adern im Quarz. — Gold ist mehrfach in den eluvialen Zinnseifen auf der Südseite des Granitstockes gefunden worden. Beim Waschen

der zinnhaltigen Erde geht immer etwas Goldstaub mit dem Zinnstein. Die Gehalte sind aber ohne irgendwelche Bedeutung. Etwas Gold führen in Estremadura auch viele Wolframerze.

2. Logrosán.

Logrosán ist 80 km ost-südöstlich der Stadt Cáceres gelegen und gehört noch zur Provinz Cáceres. Der Ort befindet sich am Südrand der Sierra de Guadalupe, die aus siluro-kambrischen Schiefern besteht. Die Sierra de Guadalupe stellt kein einheitliches Gebirge dar, sondern ist aus verschiedenen hintereinandergestaffelten, NW verlaufenden Ketten aufgebaut. Unmittelbar südwestlich von Logrosán erhebt sich ein steiler Hügel 100 m über die gewellte Landschaft. Er mißt kaum 2 km im Durchmesser und wird Sierra de San Cristóbal genannt. Sein Kern besteht aus muskowitreichem, mittelkörnigem Zweiglimmergranit, der die Schiefer durchbrochen hat. Es ist das einzige bekannte Granitvorkommen dieser Gegend in einem Umkreis von 20 km.

Der Granit und die Schiefer in nächster Nähe des Kontaktes werden von zahlreichen parallelen Gängen durchsetzt. Es handelt sich um steil einfallende Schrumpfungsrisse im Granit. Sie streichen NE wie die meisten Lagerstätten in Zentral-Estremadura. Man muß zwei Arten von Gängen unterscheiden. Die einen, wenig zahlreichen, sind bis 60 cm mächtig. Sie haben unscharfe Salbänder. Die Gangfüllung besteht überwiegend aus Quarz, wozu Feldspat und Arsenkies kommen. Der Arsenkies tritt auch ins Nebengestein über. Zinnstein scheint zu fehlen. Diese Gänge stellen Bildungen der pegmatitisch-pneumatolytischen Phase dar und werden nicht abgebaut.

Die andere Gruppe von Gängen umfaßt die schmalen Erztrümer, die den ganzen Granitstock durchschwärmen. Sie sind 5–20 cm breit und haben scharf ausgebildete Salbänder. An der Gangfüllung sind fast nur weißer Quarz und Zinnstein beteiligt. Der letztere befindet sich immer an den Salbändern. Wolframit tritt nicht auf. Die höchsten Erzgehalte haben die schmalsten, nur einige Zentimeter mächtigen Adern, die bisweilen ganz aus Zinnstein bestehen. Muskowit bildet häufig einen schmalen Saum längs den Salbändern. Als Seltenheiten sind eine Reihe von Mineralien (Zinnkies, Amblygonit, Apatit, Autunit) gefunden worden, die auch in Trasquilón auftreten. Die Analogie zwischen den beiden Vorkommen Logrosán und Trasquilón ist bemerkenswert.

Das Zinnvorkommen von Logrosán stellt ein auffallendes Beispiel für die Vererzung in kleinen, ihre Umgebung überragenden Granitkuppeln dar. Wie auch in Trasquilón und Valdeflores fehlen hier Zinnreisen. Die Bildung des Zinnsteins dürfte der pneumatolytisch-hydrothermalen Übergangsphase angehören. Logrosán ist zur Zeit der größte Zinnproduzent in Zentral-Estremadura. Seine Entdeckung liegt noch nicht sehr lange zurück, obwohl in kaum 2 km Entfernung während Jahren ein großer Apatitgang abgebaut wurde. Der Zinnbergbau bewegt sich noch nahe der Oberfläche in vielen kleinen Stollen, die mehr oder weniger auf Geräte wohl in den Berg getrieben wurden. Die Seifen am Fuß des Hügels, die sehr hohe Gehalte aufwiesen, sind heute erschöpft.

Zinnstein. Der Zinnstein tritt immer an den Salbändern auf. Er ist meist derb und eingewachsen. Manchmal findet man aber auch aufgewachsene und hervorragend schön entwickelte Kristalle an Stellen, wo der Gangquarz durch weißen

Lehm ersetzt ist. Die Zinnsteinindividuen sind in seltenen Fällen bis 3 cm groß. Im Handstück ist das Mineral dunkelbraun. Der Pleochroismus (N_D hellbraun, N_E rot) ist nicht so stark wie beim Zinnstein von Trasquilón, was offenbar mit dem geringeren Eisengehalt zusammenhängt (Analysen in Tabelle 12). Alle Kristalle sind verzwilligt und zeigen im Dünnschliff eine ungleichmäßige Bänderung, die durch helle und dunkle Zonen hervorgerufen wird.

Ich habe einen freientwickelten Zinnsteinkristall von Logrosán chemisch und quantitativ-spektroskopisch analysiert. Eine nach denselben Verfahren ausgeführte Analyse des Zinnsteins von Trasquilón wird der Übersicht halber ebenfalls hier gebracht. Für die Bestimmung der Elemente Eisen, Niob und Tantal

Tabelle 12. Chemische und spektroskopische Analysen von Zinnstein aus der Provinz Cáceres (Analytiker WEIBEL).

Zinnstein von Trasquilón (9 km S Cáceres)				Zinnstein von Logrosán (80 km ESE Cáceres)			
SnO ₂	97,5	Formel		SnO ₂	97,5	Formel	
Fe ₂ O ₃	1,0	Sn	0,966	Fe ₂ O ₃	0,3	Sn	0,960
TiO ₂	0,2	Fe	0,019	TiO ₂	1,5	Fe	0,006
Nb ₂ O ₅	0,7	Ti	0,004	Nb ₂ O ₅	0,5	Ti	0,028
Ta ₂ O ₅	0,7	Nb	0,008	Ta ₂ O ₅	0,02	Nb	0,006
Mn	Spuren	Ta	0,005			O	2,000
		O	2,000				
Total	100,1			Total	99,8		

Spektroskopisch nicht gefunden oder fragwürdig: Sc, Mo, W.

gewählt, wobei die Proben mit spektralreiner Kohle fünffach verdünnt wurden. Vier Eichpunkte habe ich ermittelt bei 3,2%, 1,0%, 0,32% und 0,10% Fe₂O₃. Die verwendeten Linien sind Sn I 3032,775 und Fe I 3000,951. Dieses Verfahren hat gute Resultate für Eisen gegeben.

Ungünstiger liegen die Verhältnisse bei Niob und Tantal. Die Spektren dieser Elemente haben relativ wenige und nicht sehr intensive Linien. Ein geeignetes Bezugsselement ist nicht ganz einfach zu finden. Unter Verzicht auf höchste Genauigkeit wurde Eisen verwendet, was sich im vorliegenden Fall als am besten erwies. Es wurden 10% Fe₂O₃ (abzüglich des Eisengehaltes in den Zinnsteinen) zugemischt und mit Kohle wieder fünffach verdünnt. Eichpunkte wurden aufgenommen bei 3,0%, 0,5%, und 0,05% Nb₂O₅ und bei 3,0%, 0,5% und 0,05% Ta₂O₅. Die verwendeten Spektrallinien sind Fe I 2651,706, Nb I 2657,616, Ta I 2653,274. Von jeder Probe wurden 3—6 Aufnahmen mit dem Zeiss-Spektrallinienphotometer ausgemessen. Die Intensitätsmarken für die Schwärzungskurven lieferte ein logarithmisch gestufter rotierender Sektor. Die hier wiedergegebenen Mittelwerte von Niob und Tantal sind auf 25—30% genau, da die einzelnen Messungen ziemlich schwankten.

Für die Bestimmung des Zinns benutzte ich das übliche titrimetrische Verfahren mit Jodüberschuß-Thiosulfat. Der Aufschluß des Zinnsteins erfolgte mit Na₂O₂ in einem Porzellantiegel, die Reduktion des Zinns mit Ferrum reductum und einem Überschuß von Probierblei. Die Schwierigkeit des Verfahrens liegt bekanntlich darin, eine teilweise Rückoxydation des zweiwertigen Zinns durch Luftsauerstoff völlig auszuschließen. Das Titan bestimmte ich kolorimetrisch. Wird der

wurde der Spektralanalyse der Vorzug gegeben angesichts der unüberwindlichen Schwierigkeiten, die einer chemischen Trennung der Erdsäuren von Zinn und Titan im Wege stehen. Es wurde das Kathodenglimmschichtverfahren von MANNKOPFF und PETERS angewendet. Als Bezugsselement für Eisen wurde das Zinn selbst

Aufschluß in einem Porzellantiegel vorgenommen, so ist natürlich der Titangehalt des Porzellans zu berücksichtigen. Auch Niob stört die Bestimmung etwas, da es sich mit H_2O_2 leicht gelb färbt. Dieser Einfluß ist aber schwer auszuschalten.

Die Berechnung der Formel ist auf den halben Inhalt der Elementarzelle bezogen. Bemerkenswert ist der Titangehalt. Auch in einem Zinnstein von Schlaggenwald (Erzgebirge), den ich zu Vergleichszwecken untersuchte, konnte Titan neben Niob und Tantal festgestellt werden. Anscheinend ist Titan in Zinnsteinen nicht immer beachtet worden und verbreiteter, als allgemein nach der Literatur zu schließen ist. Nach RANKAMA und SAHAMA (1950, Appendix 3) sind die Ionenradien von Sn^{4+} 0,74 und von Ti^{4+} 0,64. Ein geringer Atomersatz des Zinns durch Titan ist daher nicht erstaunlich. Umgekehrt können manchmal auch Titanminerale wie Titanit etwas Zinn enthalten (RAMDOHR 1936).

Interessant sind zum Vergleich die Spektralanalysen, die PECORA, SWITZER, BARBOSA, MYERS (1950) von einem brasilianischen Zinnstein geben. Sie unterscheiden schwarzen Zinnstein und grüngelben. Ich gebe anschließend die Werte der genannten Autoren wieder (in Klammern die Zahlen für grüngelben Zinnstein): MnO 0,65% (0,14), Fe_2O_3 0,29% (0,06), Nb_2O_5 0,46% (0,18), Ta_2O_5 1,0% (0,1), Ti 0,000X% (0,00X). Hervorzuheben sind der Mangangehalt und das fast völlige Fehlen von Titan.

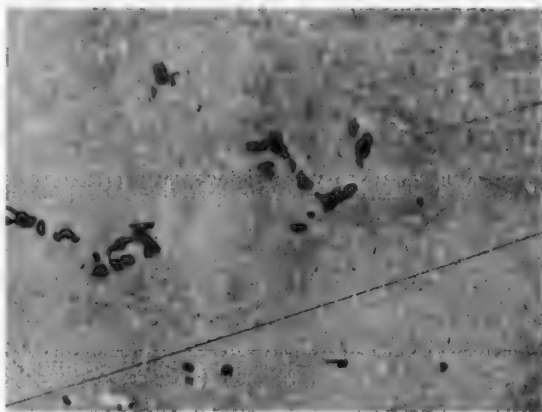


Abb. 10. Gewöhnlicher Zinnkies, körniges Aggregat, mit Zinkblende- (dunkel) und Kupferkiesentmischung (hell). Logrosán. Auflicht, 1 Nic., 350mal, Öl.

Übrige Mineralien. Im Quarz der Gänge von Logrosán eingewachsen treten vereinzelt ganz ähnliche Sulfidparagenesen wie in Trasquilón auf. Arsenkies und Zinnkies werden makroskopisch am häufigsten beobachtet. Der Arsenkies ist oft porös und daher schlecht zu polieren. Er enthält an manchen Stellen Einschlüsse, was mit seiner großen Kristallisationsfreudigkeit zusammenhängt. Dabei kann man drei Vergesellschaftungen unterscheiden, nämlich (1) Covellin, Zinnkies (gewöhnlicher und isotroper) und Zinkblende — (2) Kupferkies (mit Cubanit), Magnetkies und Pyrit — (3) gediegen Wismut.

Der gewöhnliche Zinnkies zeigt im Erzmikroskop zahlreiche Entmischungen und sonstige Einschlüsse. Zu den Entmischungen gehören Zinkblende (manchmal in zwei Generationen), Kupferkies und *Schaphachit* (Gemisch von Matildit, $AgBiS_2$, und Bleiglanz, PbS), dessen Bestimmung ich Herrn Prof. Dr. RAMDOHR verdanke. Die feinsten Entmischungskörper sind erst bei starker Vergrößerung sichtbar. In Begleitung des Zinnkies wurde zudem untergeordnet Kupferglanz, Arsenkies, Metazinnsäure (gelförmig), Covellin, Bornit und Fahlerz festgestellt. Diese Mineralien sind aber mengenmäßig ohne Bedeutung und erst im Erzmikroskop zu erkennen.

Als Seltenheit ist Amblygonit vorgekommen, der ähnliche sphärolitische Apatiteinschlüsse zeigt, wie ich sie etwas größer in Valdeflores beobachtete. Auch in der Optik entspricht dieser Amblygonit etwa demjenigen von Valdeflores. An einer Stelle fanden sich Spuren von gelbem *Uranglimmer*, millimetergroße, zerstreute Blättchen, bei denen es sich offenbar um Autunit handelt, $\text{Ca}(\text{UO}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 10-12 \text{H}_2\text{O}$. Dieses sporadische Auftreten von sekundären Uranmineralien ist in Westspanien typisch für die hydrothermal beeinflussten Randzonen der großen Granitbatholite und deren Ausstülpungen. Außer den hier beschriebenen Vorkommen von Trasquilón und Logrosán sind auch andere Fundpunkte in Estremadura bekanntgeworden.

IV. Phosphatlagerstätten.

Gänge von feinverwachsenem Quarz und Apatit sind in Zentral-Estremadura häufig. Sie setzen sowohl im Granit wie im Schiefer und Kalkstein auf. Die meisten dieser Gänge sind klein und arm. An zwei Stellen haben sie dagegen zu einem Abbau großen Stils geführt, nämlich bei Logrosán und bei Aldea Moret (3 km SSW von Cáceres). Während im vorigen Jahrhundert eine Reihe anderer Vorkommen ebenfalls ausgebeutet wurde, arbeitet heute nur noch das Phosphatbergwerk von Aldea Moret. Die 200 m tiefe Grube von Logrosán ist im spanischen Bürgerkrieg ersoffen und seither nicht wieder in Betrieb genommen worden.

1. Logrosán.

Der große Apatitgang, der während langer Zeit abgebaut wurde, befindet sich am Ostrand des Dorfes von Logrosán. Mit dem kleinen Granitstock der Sierra de San Cristóbal besteht anscheinend kein direkter Zusammenhang. Von der heute aufgegebenen Mine verfüge ich über einige alte Handstücke, die ich ihrer eigenartigen Ausbildung wegen kurz beschreibe. Der Apatit bildet fiederig angeordnete Lamellen mit der optischen Achse senkrecht zur Längserstreckung und sieht im Dünnschliff wie Eisblumen an einer gefrorenen Fensterscheibe aus. Die optisch positive Elongation ist damit zu erklären, daß die zu tafeligem Habitus neigenden Apatitkristalle sich im Wachstum gegenseitig behinderten. So kam eine längliche Wuchsform zustande, die aber mit der stengligen Ausbildung des Apatits etwa in Eruptivgesteinen nichts zu tun hat. Ähnliche Verhältnisse kennen wir bei Chaledon. Der Apatit wird von kleinen Quarzkriställchen umsäumt.

2. Aldea Moret.

Aldea Moret liegt 3 km südsüdwestlich von Cáceres und ist durch einen mächtigen Quarz-Apatitgang bekannt, der mit Unterbrüchen seit 1864 abgebaut wird und durch den Bergbau bis in 180 m Tiefe erschlossen ist. Der Gang setzt in devonischen Kalksteinen auf. Er tritt nicht in die liegenden Schiefer des Silurs über. An der Oberfläche läßt er sich auf 800 m verfolgen und streicht N 15° E. Das Einfallen ist 75° nach E. Die Mächtigkeit schwankt zwischen 1 und 12 m, ist an der Oberfläche gering und nimmt nach der Tiefe meist zu. Es sind keine scharfen Salbänder vorhanden, vielmehr ist der Kalkstein am Kontakt stark durchadert. Der Gang spaltet sich an den Enden auf.

Der Mineralbestand ist sehr eintönig und umfaßt praktisch nur feinkristallinen Quarz und Apatit, die miteinander verwachsen sind. An andern Mineralien treten

noch Kalzit, manchmal in kleinen Drusen, und vereinzelt Zinkblende und Eisenhydroxyde auf. Eine laterale Abfolge fehlt. Das abgebaute Material ist des öftern als Phosphorit bezeichnet worden, vor allem in der spanischen Literatur, was aber völlig sinnwidrig ist. Der Name Phosphorit ist nur für die kryptokristallinen Apatitvarietäten, wie sie meist die sedimentären Phosphatlagerstätten aufbauen, zu gebrauchen (Collophane in PALACHE, BERMAN, FRONDEL 1951). Die Apatitlagerstätte von Aldea Moret ist hydrothermal und wahrscheinlich ziemlich tief-temperiert.

Die Grube von Aldea Moret fördert jährlich etwa 15000 t Rohgestein, das auf Superphosphat verarbeitet wird. Dem Unternehmen ist eine eigene Schwefelsäurefabrik, die Pyrit aus dem Rio-Tinto-Bezirk verarbeitet, angeschlossen. Da aber der Apatit nicht vom Quarz getrennt wird, bleibt das erhaltene Produkt mit etwa 10% P_2O_5 weit hinter algerischem Superphosphat zurück. Die Grube vermag den spanischen Phosphatbedarf bei weitem nicht zu decken. Dagegen versorgt sie die Stadt Cáceres mit Trinkwasser.

Quarz und Apatit. Die Quarz-Apatitgemenge sind makroskopisch sehr feinkörnig bis dicht, von weißer Farbe und oft rötlich durchadert, was auf geringen Eisengehalt zurückzuführen ist. Apatit macht im Mittel 40% der Gangfüllung aus. Im Mikroskop ist er mehr oder weniger eigengestaltig, während der Quarz gern dem Apatit aufsitzt und wie das Karbonat die Zwickel ausfüllt. Trotzdem sind Quarz und Apatit etwa gleichaltrig, und ihre unterschiedliche Ausbildung deutet eher auf größere Kristallisationsfreudigkeit des Apatits. Der Quarz enthält ungezählte kleinste Einschlüsse. Auch der Apatit ist nie frei davon. Die Apatitkristalle zeigen auch hier, wie schon unter Logrosán beschrieben, optisch positive Elongation, die mit tafelig-lamellarem Habitus zusammenhängt. Neben den Flächen (0001) und einem Prisma tritt häufig noch eine Dipyramide mit einem Winkel von etwa 23° auf. Es handelt sich wohl um die Form $r10\bar{1}2$.

Der Apatit ist stets zonal und innen weniger doppelbrechend als am Rand. An der Grenze der beiden Zonen finden sich besonders häufig Einschlüsse. Der Apatit ist thermolumineszent und gibt beim Anschlagen in der Dunkelheit grüne Funken. Eine Spektralaufnahme einer Quarz-Apatitprobe zeigte als bemerkenswerteste Nebenelemente Fe, Mn, Sn, letzteres nur in geringen Spuren und gegenüber dem Durchschnittsgehalt von Graniten nicht angereichert. An einer Stelle des Ganges ist grobkörniger, aber schlecht entwickelter, hellvioletter Apatit gefunden worden. Die Kristalle sind im Mikroskop kataklastisch und von einem stärker doppelbrechenden Saum umgeben. Hier beobachtete ich ausnahmsweise



Abb. 11. Apatit, lamellenartige Kristalle mit optisch positiver Elongation, zu fiederigen Aggregaten vereinigt.

In den Zwickeln Quarzsäume. Logrosán. 2 Nic., 24mal.

stengligen Habitus mit optisch negativer Elongation. Ich bestimmte die Lichtbrechung zu N_O 1,633 und N_E 1,631, wonach es sich auch hier um Fluorapatit handeln dürfte.

Zinkblende und übrige Mineralien. Eisenreiche Zinkblende tritt an einigen Stellen des mächtigen Ganges in unbedeutenden Mengen auf. Im Dünnschliff ist



Abb. 12. Apatit (dunkel) und Kalzit (hell). Aldea Moret (3 km SSW Cáceres). 2 Nic., 24mal.



Abb. 13. Grobkörniger Apatit (dunkel) zonal und kataklastisch, mit Quarz (hell). Aldea Moret. 2 Nic., 24mal.

siegelbbraun und mit Karbonat durchwachsen. Sie ist stark kataklastisch, eine Erscheinung, die ich schon beim Apatit beobachtet habe und mit tektonischen Beanspruchungen in Zusammenhang bringe. Im Erzmikroskop wurden noch Hämatit, Limonit und Goethit festgestellt. Wahrscheinlich treten in Form von Anflügen auch Manganhydroxyde auf. Eine Spektralaufnahme der Zinkblende ließ vor allem Fe erkennen und in Spuren, nach abnehmenden Konzentrationen geordnet, Cu, Sn, Cd. Mangan ist in der Zinkblende nur in ganz geringer Menge vorhanden.

V. Wolframitlagerstätten.

Kürzlich hat AHLFELD (1954) eine ausgezeichnete Beschreibung der Wolframlagerstätten Spaniens gegeben, der ich hier nicht viel Neues beizufügen habe. Die wichtigsten Vorkommen Zentral-Estremaduras sind Valencia de Alcántara, Garrovillas, Cáceres (Acebuche) und Montánchez. Daneben gibt es Dutzende an-

derer Vorkommen, die meist zu klein und zu arm sind, um noch abgebaut zu werden. Die Lagerstätten sind, wie überall auf der Welt, an die Kontaktzonen sowie die sedimentären, in den Granit eingesenkten Dachreste der Batholite gebunden. Das reichste Vorkommen Zentral-Estremaduras ist Valencia de Alcántara und gehört wie alle bedeutenderen Wolframlagerstätten Westspaniens zu den hydrothermalen Wolframit-Quarzgängen vom Typus Tirpersdorf. Pneumatolytische Vorkommen (z. B. Acebuche bei Cáceres) haben kaum wirtschaftliche Bedeutung. Im folgenden sollen Acebuche und Valencia de Alcántara als typische Vertreter der Wolframformation dieser Gegend näher beschrieben werden.

Scheelitvorkommen wie Cerro del Vidrio (bei Montoro, Córdoba) sind mir in Zentral-Estremadura nicht bekanntgeworden.

1. Acebuche.

Acebuche ist eine kleine Finca 9 km südwestlich von Cáceres. Auf dem Granit der Umgebung schwimmen noch Überreste des ehemaligen Batholitdaches, die als stark turmalinisierte Schiefer in Erscheinung treten. Die Kontakte mit dem Granit, der selbst keinen Turmalin enthält, sind scharf. Der Granit ist phorphyrisch ausgebildet und meist zersetzt. Auffallend ist starke Kataklyse im Mikroskop. Der Biotit enthält, wie fast immer in Estremadura, zahlreiche pleochroitische Höfe. Als Nebengemengteile des Granits treten an einer Stelle rosaroter Andalusit, an einer andern reichlich Sillimanit und Pyrit auf. Der Pyrit zeigt bereits Verwitterung durch Wasseraufnahme. Er ist pneumatolytisch zugeführt worden und vermutlich aus Magnetkies entstanden, wie die Augenstruktur der feinen Aggregate im Erzmikroskop schließen läßt.

In der Nähe der Schiefer, jedoch im Granit aufsetzend, kommen eine Reihe unbedeutender Gänge vor mit steilem Einfallen und ungefähr meridionalem Streichen. Sie haben keine scharfen Kontakte, und ihre Breite beträgt stets weniger als 20 cm. An einer Stelle verästeln und verlieren sie sich im Granit. Hier tritt auch Feldspat hinzu, während sonst die Gangfüllung fast ausschließlich aus unreinem, kataklastischem Quarz besteht, mit vereinzelt kleinen Wolframitnestern. Turmalin ist spärlich. Am Rande eines Ganges stellte ich reichlich Andalusit fest in derselben Ausbildung, wie sie schon weiter oben beschrieben ist (Abschnitt über die Granite). Dieses ungewohnte Auftreten hängt mit dem nahen Schieferkontakt zusammen.

Im Quarz finden sich Pyrit, Arsenkies und Kupferkies eingesprengt, die aber fast stets verwittert und oxydiert sind. Im Gegensatz dazu hat sich Wolframit infolge seiner chemischen Widerstandsfähigkeit ziemlich frisch erhalten. Der Pyrit ist zum Teil pseudomorph nach Magnetkies, der im Erzmikroskop noch als winzige Einschlüsse sichtbar ist. Außerdem ließ der erzmikroskopische Befund Markasit und Spuren von Kupferglanz, Covellin und gediegen Wismut erkennen. Das Vorkommen von Acebuche ist im wesentlichen pneumatolytisch mit beginnender Zersetzung der Oxydationszone, die durch die Kataklyse der Gänge begünstigt wurde. Die Ausbeutung findet nur zeitweilig und nur im Tagbau statt.

Wolframit, $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$. Der Wolframit tritt nesterweise in sehr unregelmäßiger Verteilung als dünntafelige und auf Bruchflächen stark glänzende, schwarze Kristalle auf. Außen sind sie matt angelaufen oder verrostet. Im Erzmikroskop erscheinen sie etwas korrodiert ohne Neubildung von Scheelit. An einer Stelle fand ich eine Pseudomorphose von Goethit und Lepidokrokit, die vermutlich aus Wolframit hervorgegangen sind. Ich habe eine frische Wolframitprobe aus einem Gang bei Acebuche chemisch analysiert (Tabelle 13) und konnte feststellen, daß es sich um Ferberit handelt. Ferberit heißen die Glieder mit einem Atomersatz von über 80% Fe. Das Mineral wurde durch stundenlanges Digerieren mit Salzsäure und Königswasser bei Siedehitze aufgeschlossen. Dabei fällt die Wolframsäure bereits weitgehend aus. Durch Zufügen von Chinin wird die Abscheidung quantitativ. Eisen und Mangan trennte ich durch eine pH -Fällung mit Ammoniak. Diese Methoden haben sich sehr gut bewährt.

Eine Spektralaufnahme zeigte wegen des großen Linienreichtums von Eisen und Wolfram bei der Dispersion des verwendeten Spektrographen (Halle) kein ganz eindeutiges Bild. Die aufgezählten Elemente, die (vor allem Niob und Tantal) oft in Wolframitanalysen angegeben werden, sind aber jedenfalls nicht in erheblichen Mengen vorhanden. Dasselbe Resultat erhielt ich bei Wolframiten von Valencia de Alcántara und Garrovillas. Doch wären weitere Untersuchungen mit einem Spektrographen hoher Dispersion wünschenswert, um über die Geochemie der westspanischen Wolframlagerstätten genauere Aufschlüsse zu erhalten.

Tabelle 13. *Chemische Analyse eines Wolframitkristalls von Acebuche (9 km SW Cáceres) (Analytiker WEIBEL).*

		Formel	In Prozenten der Endglieder
FeO	19,38	Fe	1,64
MnO	4,53	Mn	0,39
WO ₃	75,7	W	1,99
Rest	0,5	O	8,00
Total	100,11		

Ferberit 81%
Hübnerit 19%
Rest
Quarz (Einschlüsse)

Spektroskopisch nicht gefunden oder fragwürdig: Sn, Ti, Nb, Ta, Mo.

2. Valencia de Alcántara.

Das hier beschriebene Vorkommen (*Mina Santa Gema* genannt) liegt 4 km südöstlich von Valencia de Alcántara an einem Berghang nahe der portugiesischen Grenze. Es scheint



Abb 14. Wolframit (schwarz) mehr oder weniger idiomorph, neben Turmalin (mit Relief) in Quarz. Valencia de Alcántara (Mina Santa Gema). 1 Nic., 24mal.

AHLFELD (1954) nicht bekannt gewesen zu sein, da er es in seiner Arbeit nicht erwähnt. In der Umgebung der Grubetreten biotitisierte Silurschiefer zutage, die in Gangnähe auch feinstengligen Turmalin führen. 1 km südwestlich der Lagerstätte befindet sich der Kontakt eines großen Granitbatholiten, der aber auf dem Grubengelände nirgends erschlossen ist.

Eine Gruppe schief einfallender Gänge durchsetzt die Schiefer. Die Gänge sind Ver-

werfer, streichen ungefähr NNE und haben eine Breite von 5—20 cm. Die Salbänder sind scharf ausgebildet, manchmal mit schwachen Turmalinbestegen. Die Gangfüllung besteht aus grobkörnigem, weißem Quarz und etwas Turmalin. Dieser ist meist zonal mit einem helleren Kern und einem dunkleren Saum. Wolframit tritt mehr oder weniger idiomorph in reichen, unregelmäßig verteilten Nestern auf. Nach den optischen Eigenschaften zu schließen, ist er eisenreich und ebenfalls dem Ferberit nahestehend. Arsenkies und Feldspat sind selten. Pyrit, Rutil und Brauneisen konnten im Erzanschliff beobachtet werden. Zinnstein fehlt. Die Gänge sind etwas zerklüftet und von Gangletten durchzogen. Das Vorkommen ist mehrheitlich hydrothermal mit schwach entwickelter pneumatolytischer Phase. Der Bergbau bewegt sich nahe der Oberfläche.

VI. Vergleich mit anderen Lagerstätten.

Bemerkenswert für fast alle Zinnerzvorkommen der Erde ist ihre Vergesellschaftung mit sauren Eruptivgesteinen und die nur wenig sich ändernde Paragenese. Die häufigsten Begleiter des Zinnsteins auf seinen Lagerstätten sind Wolframit, Turmalin, Topas, Fluorit, Arsenkies, Muskowit, Lepidolit, Wismutglanz und Molybdänglanz. In Spanien wird Molybdänglanz von mehreren Gruben Galiziens angegeben (AHLFELD 1954), so von San Finx (La Coruña), Santa Comba (La Coruña) und Casayo (Orense). Auf den Lagerstätten Zentral-Estremaduras habe ich Molybdänglanz dagegen nicht gefunden, ebenso wenig wie Topas, Fluorit und Lepidolit. Der Name Greisen bezeichnet pneumatolytisch veränderte Gesteine, die aus Quarz, Glimmern, Topas, Turmalin, Fluorit und Zinnstein bestehen. Auch diese Erscheinung fehlt auf den zentral-estremenischen Zinnvorkommen, die durchweg etwas tiefer temperiert zu sein scheinen.

In den Zinngebieten des sächsisch-böhmischen Erzgebirges (Schlaggenwald, Eibenstock, Geyer, Schellerhau, Zinnwald, Altenberg) treten ausgedehnte Vergeisungen auf. Die jüngsten und sauersten Differentiate dieser Zone brachten erhebliche Mengen leichtflüchtiger Bestandteile mit, die zur Bildung von Turmalin-, Topas- und Zinngraniten führten. Außer in Gängen und dicht gescharten Trümmern tritt der Zinnstein diffus in Imprägnationszonen auf. Die Zinnlagerstätten stellen hier den ältesten Teil einer umfassenden Abfolge dar, der die bekannten hydrothermalen Kupferkies-Pyrit-, Blei-Zink- und Kobalt-Nickel-Silber-Wismut-Urangänge des Erzgebirges angehören. Für die Zinnbergbauggebiete von Cornwall ist ebenso ein lateraler Facieswechsel um die Granitintrusionen herum bemerkenswert. Die Zinngänge gehen mit zunehmender Entfernung vom Granit in Kupfer- und Blei-Zinklagerstätten über.

In den westspanischen Zinn- und Wolframdistrikten lassen sich zonale Abfolgen und primäre Teufenunterschiede kaum beobachten, was in erster Linie mit der starken Abtragung des Gebietes zusammenhängen dürfte. Es hat hier den Anschein, daß die meisten Gänge, besonders die im Granit, in geringer Tiefe verarmen. Die Beobachtungen von SCHNEIDERHOEHN und HOENES (SCHNEIDERHOEHN 1941, S. 124), wonach die Granitintrusionen in NW-Spanien einen zonalen Aufbau zeigten, fand ich in Zentral-Estremadura nicht bestätigt. Einem wesentlich anders gearteten Typus gehören die meisten Zinnlagerstätten Boliviens an. Sie sind an subvulkanische Intrusivstöcke sowie Ergußgesteine gebunden und relativ niedrigthermal mit einer raschen Teufenabfolge. Die Gänge sind reich an Sulfiden, stellen aber nicht den Regelfall der Zinnerzbildung dar.

Wolframit ist auf vielen Zinnerzlagerstätten ein ständiger Begleiter des Zinnsteins. Daneben treten reine Wolframitgänge auf, wie sie in dieser Arbeit für Zentral-Estremadura beschrieben sind. Sie stellen einen weltweit verbreiteten Typ dar, dem auch die südkinesischen Wolframvorkommen, die größten der Erde, angehören (KE-CHIN HSU 1943). Bemerkenswert ist die Vergesellschaftung des Wolframit mit Beryll auf der Lagerstätte von Panasqueira in N-Portugal, die die größte Wolframgrube Europas ist (THADEU 1951). Auf den spanischen Wolframlagerstätten sind Berylliummineralien bisher nicht gefunden worden.

Amblygonit kommt meistens in Granitpegmatiten vor und findet sich seltener neben Zinnstein in hochtemperierten Zinnhängen und Greisen. Außer den in dieser

Arbeit beschriebenen Vorkommen bei Cáceres gehören Geyer (sächsisches Erzgebirge) und Montebraz (Creuse, Frankreich) hierher. Die Amblygonitvorkommen der Black Hills (South Dakota) und vieler anderer Lokalitäten der USA sind pegmatitisch und nicht an eigentliche Zinnlagerstätten gebunden. Dasselbe gilt von Varuträsk (Schweden) und Eräjärvi (Finnland). Auffallend ist das Auftreten von Phosphaten (Wavellit, Vivianit, Vauxit, Paravauxit, Childrenit) im tiefthermalen Nachhall einer subvulkanischen Zinnlagerstätte Boliviens (Llallagua bei Unica. AHLFELD 1931). Auch das seltene Phosphat Augelit, das in dieser Arbeit beschrieben ist, findet sich auf sulfidischen Gängen der bolivianischen Zinnabfolge (Machacamarca bei Potosí, Tatasi und Oruro). In Bolivien und Estremadura finden wir also eine ähnliche Vergesellschaftung der beiden Elemente Zinn und Phosphor, das eine Mal auf subvulkanischen, das andere Mal auf hypoabyssischen Lagerstätten.

Zusammenfassung.

Vorliegende Arbeit bringt eine eingehende Beschreibung der verschiedenen Mineralvorkommen Zentral-Estremaduras. Unter Zentral-Estremadura wird das Gebiet zwischen Rio Tajo und Rio Guadiana verstanden, das sich von der portugiesischen Grenze etwa 150 km ostwärts erstreckt. Zuerst wird ein Überblick über den petrographischen Aufbau gegeben. Die Erzbringer sind überall herzynische Granite. Drei Gruppen von Mineralvergesellschaftungen sind für das Gebiet besonders kennzeichnend, (1) Quarz-Amblygonit $[\text{LiAl}(\text{F}, \text{OH})\text{PO}_4]$ -Zinnsteingänge, (2) Quarz-Apatitgänge und (3) Quarz-Wolframitgänge.

Besonders ausführlich werden die wenig bekannten Amblygonitvorkommen von Cáceres beschrieben, die für pneumatolytisch bis hydrothermal gehalten werden. Mehrere vollständige Analysen von Amblygonit und Zinnstein nach chemischen und quantitativ-spektroskopischen Methoden werden gebracht. Vom Amblygonit ist die optische Orientierung bestimmt worden. Neben dem Amblygonit wurde ein neues Vorkommen der seltenen Phosphatminerale Augelit und Childrenit entdeckt. Des weitern werden die Apatitlagerstätten von Cáceres studiert. Mit den in dieser Zone unbedeutenden Wolframitgängen beschäftigt sich der Schluß der Arbeit. Eine neue Wolframitanalyse ist wiedergegeben. Es handelt sich um ein eisenreiches Glied der Reihe (Ferberit).

Literatur.

- AHLFELD, F.: The tin ores of Unica-Llallagua, Bolivia. *Econ. Geol.* Bd. 26 (1931) S. 241. — Die Wolframlagerstätten Spaniens. *Erzmetall* Bd. 7 (1954) S. 290. — AHRENS, L.: Spectrochemical analysis. Cambridge, Mass. (1950). — BARNES, W., and V. SHORE: The childrenite-eosphorite problem. *Amer. Mineralogist* Bd. 36 (1951) S. 509. — BURRI, C.: Das Polarisationsmikroskop. Basel (1950). — CARDOSO, M., e I. PARGA PONDAL: Hallazgo de la eosforita en El Son (Coruña). *Las Ciencias* Bd. 1 (1934) S. 849. — CISSARZ, A.: Übergangslagerstätten innerhalb der intrusiv-magmatischen Abfolge. Teil I. Zinn-Wolfram- und Molybdänformation. *Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Beil.-Bd.* [Abh.] Abt. A Bd. 56 (1928) S. 99. — DOERPINGHAUS, W.: Amblygonit-Zinn-Vorkommen von Cáceres. *Arch. Lagerst. Forsch.* Bd. 16 (1914). — GEYER, R.: Beitrag zur quantitativen Fluorbestimmung. *Z. anorg. u. allg. Chem.* Bd. 252 (1943) S. 42. — HARRISON, G.: Massachusetts institute of technology wavelength tables. New York (1952). — HERNÁNDEZ-PACHECO, F.: El relieve de las zonas hercínicas peninsulares en la Extremadura Central. Libro jubilar I, *Inst. Geol. Min. España* (1950) S. 121. — Edad en las formaciones con facies estrato-cristalina en la provincia de Bajadóz. *Not. Com. Inst.*

Geol. Min. España Bd. 31 (1953) S. 3. — HILLEBRAND, W., E. LUNDELL, H. BRIGHT and J. HOFFMAN: Applied inorganic analysis. New York (1953). — HURLBUT, C.: Childrenite-eosphorite series. Amer. Mineralogist Bd. 35 (1950) S. 793. — *Instituto geológico y minero de España*: Explicaciones de las hojas N° 702 (1941) San Vicente de Alcántara — 727 (1942) Albuquerque — 703 (1946) Arroyo de la Luz — 753 (1946) Miajadas — 704 (1949) Cáceres — 752 (1949) Mirandilla — 777 (1950) Mérida. — (1952) Mapa geológico de España y Portugal 1:1000000. — KE-CHIN HSU: Tungsten deposits of southern Kiangsi, China. Econ. Geol. Bd. 38 (1943) S. 431. — LARSEN, E., and H. BERMAN: Microscopic determination of the nonopaque minerals. U.S. Geol. Survey Bull. 848 (1934). — NEL, H.: Petalite and amblygonite from Karibib, South-West Africa. Amer. Mineralogist Bd. 31 (1946) S. 51. — NIGGLI, P.: Zur Mineralchemie der Eruptivgesteine und Pegmatite. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. Bd. 12 (1932) S. 204. — PALACHE, C., H. BERMAN and C. FRONDEL: The system of mineralogy I, II. New York (1944, 1951). — PALACHE, C., W. RICHMOND and C. WOLFE: On amblygonite. Amer. Mineralogist Bd. 28 (1943) S. 39. — PARGA PONDAL, I., u. M. CARDOSO: Die Lithium-pegmatite von Lalin in Galizien. Festschr. P. NIGGLI (1948) S. 324. — PEACOCK, M., and D. MODDLE: On a crystal of augelite from California. Mineral. Mag. Bd. 26 (1941) S. 105. — PECORA, W., G. SWITZER, A. BARBOSA and A. MYERS: Structure and mineralogy of the Golconda pegmatite, Minas Gerais, Brazil. Amer. Mineralogist Bd. 35 (1950) S. 889. — PEHRMAN, G.: Die Granitpegmatite von Kimito (SW-Finnland) und ihre Minerale. Acta Acad. Aboensis math. physic. Bd. 15, 2 (1945). — RAMDOHR, P.: Ein Zinnvorkommen im Marmor bei Arandis, Deutsch-Südwestafrika. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Beil.-Bd. [Abh.] Abt. A Bd. 70 (1936) S. 1. — Die Erzminerale in gewöhnlichen magmatischen Gesteinen. Abh. preuß. Akad. Wiss., Math.-naturwiss. Kl. Bd. 2 (1940). — Zum Zinnkiesproblem. Abh. preuß. Akad. Wiss., Math.-naturwiss. Kl. Bd. 4 (1944). — Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin (1950). — RANKAMA, A., and T. SAHAMA: Geochemistry. Chicago (1950). — ROBERTS, R.: Amblygonite and associated minerals from the Mbale mine, Uganda. Bull. Imp. Inst. Bd. 46 (1948) S. 342. — SCHMIDT-THOMÉ, P.: Paläozoisches Grundgebirge und junges Deckengebirge im westlichen Zentralspanien. Geotekt. Forsch. Bd. 6 (1945). — SCHNEIDERHOHN, H.: Lehrbuch der Erzlagerstättenkunde. Jena (1941). — SEAMAN, D.: Augelite from pegmatites in New Hampshire. Amer. Mineralogist Bd. 38 (1953) S. 728. — STAUB, R.: Gedanken zur Tektonik Spaniens. Vjschr. naturforsch. Ges. Zürich Bd. 71 (1926) S. 196. — THADEU, D.: Geologia do coto mineiro da Panasqueira. Dir. Ger. Minas Serv. Geol. Lisboa (1951). — TREFZGER, E.: Über zwei Wolframvorkommen in Spanien. Erzmetall Bd. 1 (1948) S. 137. — VOLBORTH, A.: Montebrasit von Eräjärvi. Bull. Commiss. géol. Finlande Bd. 154 (1951) S. 171.

M. WEIBEL, Zürich 38, Albisstr. 35.

Aus dem Geologisch-Mineralogischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Die Kaolinlagerstätte von Geisenheim (Rheingau)*.

Von

W. BEHNE und D. HOENES.

Mit 10 Textabbildungen.

(Eingegangen am 12. Februar 1955.)

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einführung	412
I. Geologisch-tektonischer Bau der Lagerstätte	413
1. Die Phyllite des Unterdevons	413
2. Die Intrusions- und Lagerungsform des kaolinisierten Quarzkeratophyrs	415
3. Die tertiären und diluvialen Deckschichten	416
4. Die Rochusbergstörung	417
II. Die Kaolinisierung des Quarzkeratophyrs und der Phyllite	417
1. Mikroskopische Dünnschliffuntersuchungen	418
2. Chemische, röntgenographische und thermoanalytische Untersuchungen	422
a) Methodisches	422
b) Chemismus und Mineralbestand der verschiedenen Kaolinisierungsstufen des Quarzkeratophyrs	426
a) Chemismus	426
b) Mineralbestand	426
c) Mineralbestand und Chemismus der Phyllite	429
d) Beziehungen zwischen Mineralbestand und Chemismus	429
III. Ursachen und Stoffhaushalt der Kaolinisierung	430
1. Entstehung der Lagerstätte	430
2. Stoffhaushalt der Kaolinisierung	432
Zusammenfassung	433
Literatur	433

Einführung.

Da das Ausgangsgestein, ein Quarzkeratophyr, die verschiedensten Kaolinisierungsgrade aufweist, ist das Kaolinvorkommen von Geisenheim für eine Untersuchung der Veränderungen von Mineralbestand und Chemismus mit zunehmender Kaolinisierung gut geeignet. Zu klären war außerdem die bisher umstrittene Frage der eigentlichen Ursache der Kaolinisierung.

Die Bearbeitung der durch Tage- und Tiefbauanlagen gut aufgeschlossenen Lagerstätte wurde von D. HOENES bereits in den Nachkriegsjahren begonnen. Verschiedene Umstände machten eine längere Unterbrechung der Untersuchungen notwendig.

Wir danken der Leitung der Fa. Erbslöh & Co., Geisenheimer Kaolinwerke, die diese Arbeit unterstützte, insbesondere Herrn Dipl.-Chem. M. GRUNER, Geisenheim, für die sorgfältige Ausführung der Analysen sowie den Herren Betriebsleiter MAUEL und Obersteiger BECK für wichtige Hinweise.

* Der im Schrifttum häufig erwähnte „Bentonit von Geisenheim“ (Rheingau) stammt nicht von der hier behandelten Lagerstätte.

Zahlreiche orientierende Röntgenuntersuchungen an nicht aufbereiteten Proben von Geisenheimer Kaolinen wurden in den Nachkriegsjahren durch Herrn Prof. Dr. U. HOFMANN, Darmstadt, durchgeführt. Für seine Mitwirkung und sein stetes Interesse an dieser Arbeit sei auch an dieser Stelle Herrn Prof. HOFMANN besonders gedankt.

Herr Prof. Dr. C. W. CORRENS, Göttingen, gestattete in dankenswerter Weise die Benutzung der differentialthermoanalytischen Apparatur seines Institutes. Für seine wirksame Unterstützung bei der Anfertigung der Differentialthermoanalysen haben wir Herrn Dr. F. LIPPMANN zu danken.

Durch das Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. CHR. GERTHSEN konnten in der elektronenmikroskopischen Abteilung des Physikalischen Institutes der Technischen Hochschule Karlsruhe elektronenmikroskopische Aufnahmen des Kaolins hergestellt werden. Herrn Diplom-Physiker Dr. W. MÜLLER sei für die Herstellung der Aufnahmen bestens gedankt.

Die röntgenographische Untersuchung der Korngrößenfraktionen des kaolinisierten Materials wurde mit einer von der Deutschen Forschungsgemeinschaft in dankenswerter Weise als Leihgabe zur Verfügung gestellten Anlage durchgeführt.

I. Geologisch-tektonischer Bau der Lagerstätte.

Das Kaolinvorkommen liegt 200 m nordöstlich der höchsten Erhebung des Rotenberges unmittelbar oberhalb des Ortes Geisenheim auf der von hier aus gegen Norden sanft ansteigenden Hochterrasse.

Eine eingehende geologische Beschreibung des Gebietes findet sich bei LEPPLA [5] und LEPPLA und WAHNSCHAFTE [6], sowie vor allem in den Erläuterungen zu Blatt Bingen-Rüdesheim von W. WAGNER und FR. MICHELS [10]. Im vorliegenden Zusammenhang mögen die folgenden kurzen Hinweise genügen.

1. Phyllite des Unterdevons.

Bunte, in frischem Zustand meist blaurote, seltener grünliche oder graue seidengänzende *Phyllite* des *Gedinne* mit eingeschalteten Lagen von Quarzphylliten bilden das unmittelbare Nebengestein des kaolinisierten Quarzkeratophyrs. Dagegen besteht die Felsklippe des südlich vorgelagerten Rotenberges aus rötlichen *Quarziten* und *Sericitquarziten* der gleichen Stufe des Unterdevons. Weitere Züge solcher Quarzite folgen auch im Norden der Grube. Lokal entwickeln sich aus den mehr körnigen Quarzphylliten auch Konglomerate mit eckigen und gerundeten Geröllen von Kieselschiefern, Quarziten und Phylliten sowie verschiedentlich auch mit Feldspatbruchstücken.

F. MICHELS (1930) weist darauf hin, daß diese „körnigen“ Phyllite stellenweise ein *tuffartiges* Aussehen annehmen. Eine sichere Entscheidung, ob die bunten Phyllite Einschaltungen von Tuffen bzw. Tuffiten enthalten, wird jedoch durch die metamorphe Umprägung dieser Gesteinsserien sehr erschwert.

Die Phyllite und Quarzite des *Gedinne* bilden eine Folge steiler, meist isoklinaler, nach Süden überkippter Falten. Im Gebiet des größeren, durch einen Tagebau und ausgedehnte Tiefbauanlagen aufgeschlossenen Quarzkeratophyrkörpers zeigen die Phyllite überwiegend steiles *südliches Einfallen*. Im Verlaufe des Verbindungsstollens zum nördlichen kleineren Eruptivkörper stellt sich dagegen *steiles Nordfallen* (70–85°) ein (vgl. Abb. 1). Weiter gegen Nordwesten folgen wieder gegen Süden einfallende Phyllite mit einzelnen quarzitischen Bänken.

Das Generalstreichen der devonischen Serien des Gebietes beträgt N 45–55° E. Im einzelnen treten komplizierte Verbiegungen im Streichen der Schieferungsfläche auf, die in Abb. 1 nur schematisch angedeutet werden konnten. Besonders

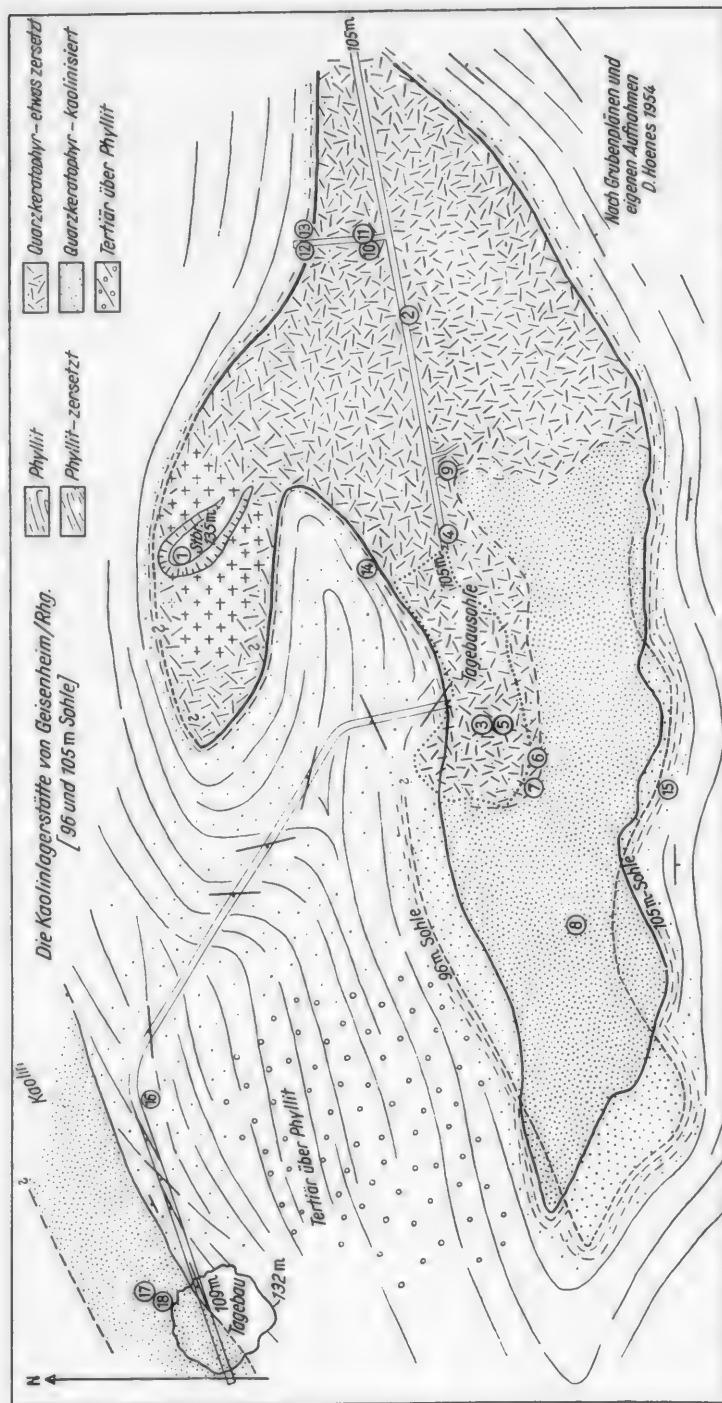


Abb. 1. Die durch Punktstruktur gekennzeichneten Bereiche auf der 95 m- und der 105 m-Sohle stellen die bis 1952 durch Aufschlußarbeiten sicher nachgewiesenen kaolinisierten Anteile der Quarzkeratophyrmasse dar. Sie sind durch eine gestrichelte Linie von den meist wenig (lokal mittelstark) kaolinisierten und sericitisierten Gebieten des Ostabschnittes der Eruptivmasse abgegrenzt. Die dick punktierte Linie bezeichnet die Umgrenzung der Tagebausohle mit den Mundlochern des Hauptförderstollens und des Verbindungsstollens zum nordwestlichen Lagerstättenkörper. Der obere Rand des Tagebaus wurde der besseren Übersicht halber nicht eingezeichnet. Die Umgrenzungen der neu aufgeschlossenen kaolinisierten Quarzkeratophyrmassen im Nordwesten sind zur Zeit noch nicht genauer bekannt.

Nach Grabenplänen und
eigenen Aufnahmen
D. Hoenes 1954

stark gestört ist die Lagerung der unmittelbar an den Quarzkeratophyr angrenzenden Phyllite. Kleinere Spezialfalten zeigen die im neuen Verbindungsstollen zum nördlichen Tagebau aufgeschlossenen Phyllite.

2. Die Intrusions- und Lagerungsform des kaolinisierten Quarzkeratophyrs.

Einen guten Einblick in Intrusions- und Lagerungsverband des Quarzkeratophyrstocks gewähren die Tief- und Tagebauanlagen der Geisenheimer

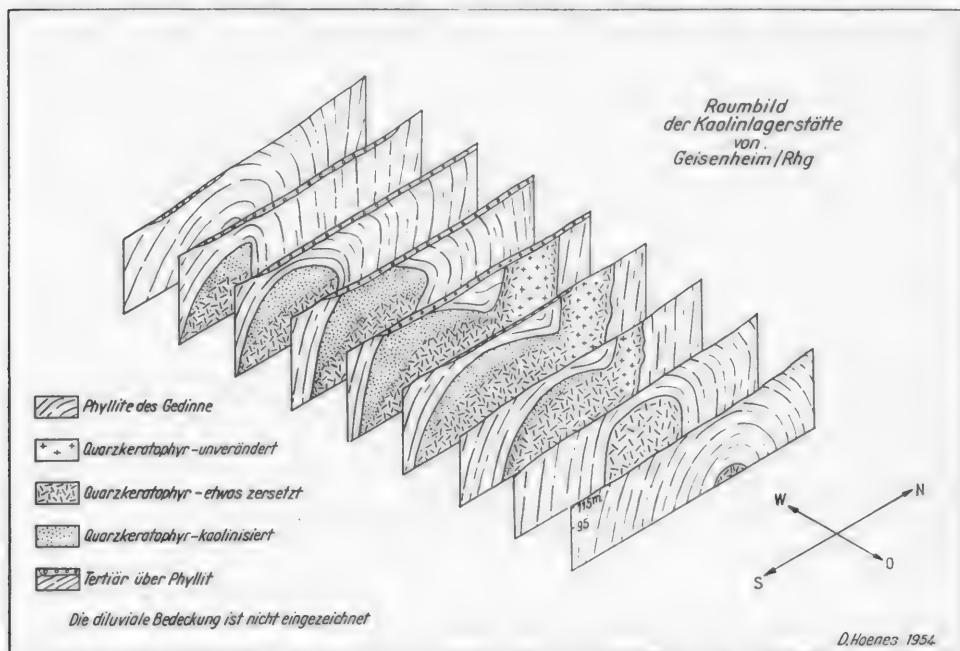


Abb. 2. Mit Rücksicht auf die Übersichtlichkeit des Raumbildes ist der große Tagebau nicht eingezeichnet. — Die im Nordwestteil von Abb. 1 erkennbare, neu aufgeschlossene, ebenfalls kaolinisierte Quarzkeratophyrmass liegt bereits außerhalb des Raumbildes.

Kaolinwerke. Aus eigenen Beobachtungen und Angaben in den Grubenrissen früherer Betriebsperioden ergab sich das in den Abb. 1 und 2 dargestellte Bild der Lagerstätte. Der südliche größere Quarzkeratophyrkörper besitzt die Form einer steil gegen Süden geneigten, im mittleren Teil verzweigten Zunge von elliptischem Grundriß. Abb. 1 zeigt den Grundriß der Eruptivmasse im Niveau der 105 m-Sohle sowie im Westteil des 95 m-Niveaus.

Die genaue Umgrenzung der *Ausstülpung* der Quarzkeratophyrmass, die durch einen Steinbruch am Wege Geisenheim—Mariental aufgeschlossen ist, konnte, da hier Aufschlüsse fehlen, nicht ermittelt werden. In Abb. 1 ist die nach den morphologischen und tektonischen Verhältnissen wahrscheinliche Begrenzungslinie gestrichelt angegeben.

Die Hauptachse der Grundrißellipse des Quarzkeratophyrstocks streicht fast genau E—W, also im Winkel zum allgemeinen SW—NE-Streichen der devonischen Faltenzüge. Durch nachträgliche tektonische Beanspruchung wurde das Gestein weiter in seinem phyllitischen Rahmen eingeschlichtet. Abb. 1 bringt

dies in etwas schematisierter Form zum Ausdruck. Wie die Verfolgung der Grubenaufschlüsse ergab, sind die unmittelbar an die Eruptivmasse angrenzenden Partien des Phyllits im Streichen und Fallen sehr stark gestört. Gesetzmäßigkeiten waren hierbei nicht feststellbar.

Nach dem aus Grubenrissen konstruierten Raumbild (Abb. 2) fallen der südliche Quarzkeratophyrkörper und auch die Phyllite des Rahmens steil nach Süden ein. Es herrscht im allgemeinen Einfallen also Konkordanz zwischen beiden.

Durch die *tertiäre Landoberfläche* wird lediglich die oberste Aufkuppelung der Eruptivmasse angeschnitten. Über die Mächtigkeit der überlagernden und jetzt durch Abtragung entfernten Anteile der Devon- und Tertiärschichten lassen sich keine sicheren Angaben machen.

Zwischen der Tagesoberfläche (etwa 135–150 m Meereshöhe) und der 95 m-Sohle (tiefste Abbausohle) sowie teilweise in noch größeren Tiefen ist vor allem der Westabschnitt der Eruptivmasse kaolinisiert. Wie Abb. 2 erkennen läßt, besitzt ihr kaolinisierter Anteil die Form einer seitlich — besonders gegen Süden hin — heruntergezogenen Kappe. Der Ostteil der Quarzkeratophyrmassse ist nur schwach kaolinisiert. Über die Fortsetzung der heruntergezogenen Randpartien der kaolinisierten Kappe nach der Teufe zu lassen sich, da Aufschlüsse unter dem 95 m-Niveau fehlen, noch keine sicheren Angaben machen.

Im Bereiche des Steinbruchs am Wege nach Mariental steht der relativ *frische* Quarzkeratophyr der Ausstülpung der Eruptivmasse an. Von dort führt — stets durch wenig zersetztes Gestein — ein Rolloch zu einer ehemaligen Förderstrecke, die in den Hauptförderstollen mündete. Zwischen dem Steinbruch und dem oberen Tagebaurand schalten sich jedoch wieder *Phyllite* ein, so daß sich die im Raumbild Abb. 2 dargestellte Form der seitlichen Ausstülpung der Eruptivmasse ergibt.

In einer Entfernung von 150 m von diesem südlichen Quarzkeratophyrkörper ist ein zweiter ähnlich geformter durch Tagebauanlagen und einen Verbindungsstollen zum großen Tagebau *teilweise* aufgeschlossen. Seine südliche Begrenzungsfläche fällt mit 60–70° gegen *Norden*, also entgegengesetzt zur oben beschriebenen Hauptintrusion ein. Das gleiche Einfallen zeigen die ihn umrahmenden Phyllite. Über Gesamtmächtigkeit und streichende Erstreckung dieses zweiten, ebenfalls stark kaolinisierten Gesteinskörpers, der erst kürzlich aufgeschlossen wurde, liegen noch keine sicheren Anhaltspunkte vor. Dieser nördliche Quarzkeratophyraufbruch erscheint im Streichen etwas gegen NE gedreht und fügt sich daher mit noch vollkommenerer Konkordanz in die Phyllite des Rahmens ein. Wie Abb. 1 zeigt, dreht auch das Streichen der Phyllite im Verlaufe des Verbindungsstollens in diese Richtung. Im Mittelabschnitt des Verbindungsstollens wird das Streichen der Schiefererien stellenweise sehr unruhig. Die Phyllite sind im Gesamtverlauf des Stollens mehr oder weniger zersetzt.

3. Die tertiären und diluvialen Deckschichten.

Zwischen den beiden Tagebauanlagen (vgl. Abb. 1) sowie auch im Nordosten der Lagerstätte wird die etwas eingemuldete Oberfläche der Phyllite von mitteloligozänem, glaukonitreichem Meeressand überlagert. Darüber folgen diluviale Schotter („Ältere Taunusschotter“ von Blatt Bingen-Rüdesheim). Der Osthang des Rotenberges trägt eine Lößdecke.

4. Die Rochusbergstörung.

Das Kaolinvorkommen liegt auf der sog. „Rochusbergstörung“, die nach den Angaben von MICHELS und WAGNER vom Naheufer 150 m südlich der Drususbrücke über den Ohligberg bis zur Rüdeshheimer Aue verfolgt werden kann. Hier wird sie durch einen Bajonetsprung um 500—600 m nach NW versetzt und verläuft dann weiter bis zum Kaolinvorkommen am Rotenberg.

An vielen Stellen — so u. a. auch am Rotenberg — ist diese wichtige *tertiäre Randstörung des Mainzer Beckens als verkieselte Verwerfungsbreccie* ausgebildet. Mehrfach wird auch Brauneisenfärbung beobachtet. (Näheres vgl. F. MICHELS und W. WAGNER [1930].)

MICHELS und WAGNER vermuten, daß die Rochusbergstörung vom Rhein ab die Rolle der Saar-Saale-Störung übernimmt, die mit einer Sprunghöhe von einigen 100 m die Schichten des Rotliegenden gegen das Devon versenkt. Beide Störungen sind wahrscheinlich vortertiär angelegt und im Tertiär wieder aktiviert worden.

Im Zusammenhang mit der Rochusbergstörung steht auch die beim Bau der Hindenburgbrücke über den Rhein erschlossene *Hildegardisquelle*, eine salinische, alkalische Kochsalzquelle mit hohem Sulfatgehalt.

Weitere Mineralquellen der näheren Umgebung von Geisenheim und Rüdeshheim, die vermutlich mit tertiären Störungen in Verbindung stehen, sind:

die „Aßmannshauser Lithionquelle“, eine der Li-reichsten Quellen Deutschlands, die sog. „Echter Quelle“ auf der Lachau westlich Geisenheim sowie die Quelle im Rhein westlich der Ulmen-Aue.

In späterem Zusammenhang wird die Frage behandelt, ob die hydrothermalen Lösungszufuhren der Rochusbergstörung für die Kaolinisierung des Quarzkeratophyrs am Rotenberg verantwortlich gemacht werden können.

II. Die Kaolinisierung des Quarzkeratophyrs und der Phyllite.

Der Quarzkeratophyr liegt in mehreren, durch alle möglichen Übergänge verknüpften Umwandlungsstufen vor: Es lassen sich unterscheiden:

a) relativ frischer, sehr wenig zerklüfteter und sericitisierter, albitreicher Quarzkeratophyr (Vorkommen nur im Steinbruch am Weg nach Mariental ostwärts des Tagebaues).

b) Sericitisierter, sehr wenig kaolinisierter Quarzkeratophyr mit *intensiver Zerklüftung* durch mehrere Scherflächensysteme.

c) Stark sericitisierter, mäßig stark kaolinisierter Quarzkeratophyr mit meist intensiver *Durchbewegung des Gefüges* auf sericitbelegten, sich spitzwinkelig schneidenden mikroskopischen Scherflächensystemen (zum Teil abbauwürdige, schlämbbare Lagerstättenteile).

d) Stark kaolinisierter und sericitisierter Quarzkeratophyr mit teils stark zerschertem und verschiefertem, teilweise auch mit \pm richtungslosem Gefüge (durchweg abbauwürdige, schlämbbare Partien).

Es ist somit fast durchweg ein enger Zusammenhang zwischen dem Grad der tektonischen Durchbewegung und der Intensität der Kaolinisierung und Sericitisierung nachweisbar.

Dünnschliffe konnten nur von den beiden erstgenannten wenig zersetzten Typen hergestellt werden.

1. Mikroskopische Dünnschliffuntersuchungen.

a) Relativ frischer, sehr wenig sericitisierter Quarzkeratophyr vom Steinbruch am Ostrand des Tagebaues:

Mineralbestand. Albit (stark vorherrschend), Quarz, Kalifeldspat, wenig gebleichter Biotit, etwas Sericit, Spuren von Brauneisen. Kaolinit nicht sicher nachweisbar.

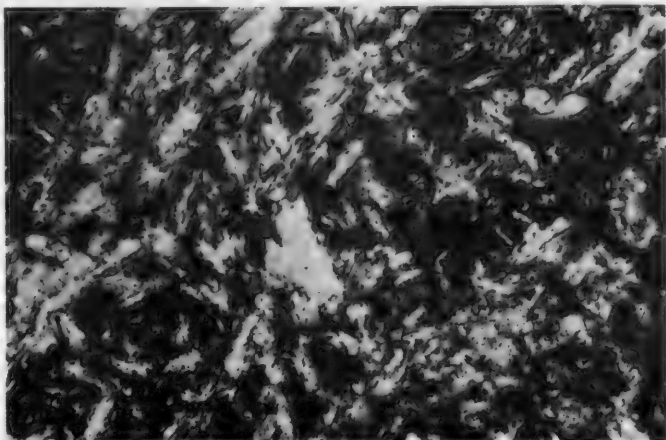


Abb. 3. Quarzkeratophyr (unverändert, frisch), Steinbruch am Weg Geisenheim—Mariental (vgl. Plan Abb. 1). Sperrig angeordnete, leistenförmige Albitkristalle, Quarz, wenig Kalifeldspat, sehr wenig Sericit. (Nicols +, 200 ×).

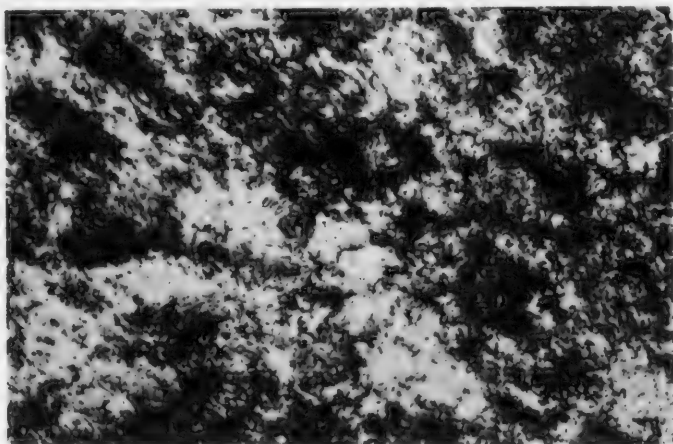


Abb. 4. Quarzkeratophyr (mittelstark sericitisiert und kaolinisiert) mit fleckenförmiger Verteilung des Quarzes. 95 m-Sohle. (Nicols +, 80 ×).

Gefüge. Das Gestein (Abb. 3) besteht aus einem gleichkörnigen, sperrigen Aggregat von durchschnittlich 0,1 mm großen Albitleisten mit dazwischengeschalteten xenomorphen Quarzkörnern. An einzelnen Stellen bildet der Quarz auch größere Aggregate aus mehreren Körnern. Einige wenige Albitindividuen übertreffen die übrigen um das Doppelte bis Dreifache an Größe. Sie sind nach dem Karlsbad-Albit-Komplexgesetz verzwillingt. Die kleinen Albitleisten lassen

ebenfalls nicht selten eine solche Verzwilligung erkennen. Sie erscheinen im Mikroskop oft unscharf umgrenzt und an den Enden skelettartig ausgefaser.

Da wegen der geringen Korngröße und intensiven Verfilzung des Gefüges der *Kalifeldspat* im Dünnschliffbild nicht sicher erkennbar ist, wurden mehrere Schliffe nach dem von KEITH angegebenen Verfahren mit Flußsäuredampf geätzt und anschließend mit Na-Kobaltinitrit zum Nachweis von Kalifeldspat behandelt. Dabei entstand der zitronengelbe Niederschlag des K-Kobaltinitrit-Komplexes in der Form unregelmäßiger Flecken zwischen den Albiteilen und Quarzkörnern und deutete so die Verteilung des Kalifeldspates an.

In Körnerpräparaten des Quarzkeratophrys wurde Kalifeldspat teils in langprismatischen Bruchstücken, teils in unregelmäßigen Körnchen gefunden.

Eine quantitative Mineralbestandsbestimmung durch Dünnschliffintegration war wegen des äußerst feinkörnigen, stark verfilzten Gefüges nicht möglich.

Nach Mineralbestand, Gefüge und Chemismus (vgl. S. 427 und 428) ist das *Ausgangsgestein des Kaolins* als *Quarzkeratophyr* zu bezeichnen.

b) Stark sericitisierter, wenig kaolinisierter Quarzkeratophyr:

Gesteine dieses Typs nehmen den Ostabschnitt der Eruptivmasse ein und bilden in ihrem Zentrum die *Unterlage* der kappenförmig aufgesetzten, stärker kaolinisierten Partie. In jedem Falle ist die tektonische Beanspruchung stärker als beim erstgenannten Typ. Zwei sich spitzwinkelig kreuzende Systeme von *Scherklüften* zerlegen das Gestein häufig in schiefwinkelig umgrenzte, einige Millimeter bis wenige Zentimeter dicke Bruchstücke, so daß die Gewinnung von größeren Handstücken unmöglich wird. Zahlreiche Übergänge verknüpfen diesen Typ mit unregelmäßig zerklüfteten bis grob-kataklastischen Abarten.

Im *mikroskopischen* Bild (Abb. 4) zeigt das Gestein meist einen etwas fleckigen Charakter. Die einzelnen Flecken bestehen zum Teil aus dem bei der Kaolinisierung und Sericitisierung freigewordenen *Quarz*. Sie werden meist von *Albiteilen* durchsetzt. Mit zunehmender Umwandlung werden diese Albiteinlagerungen im polarisierten Licht dunkler. Sie bestehen dann vermutlich aus einem Gemenge von Kaolinit und etwas Quarz. Auch in Körnerpräparaten wurden derartige Pseudomorphosen von Kaolinit nach Albit mehrfach beobachtet. — In noch stärker zersetztem Material sind die Quarzflecken meist deutlicher individualisiert und enthalten dann nur noch schwach angedeutete *Albitreste*. *Kalifeldspat* konnte hier in jedem Falle, jedoch nur in geringen Mengen (wenige %), in Körnerpräparaten nachgewiesen werden.

Sericit ist in verschiedener Weise im Gesteinsgefüge verteilt. Oft bildet er den Belag von Scherflächensystemen, die sich durchkreuzend das Gefüge in unregelmäßiger Weise durchziehen. Daneben erscheint er in parallelfaserigen oder geldrollenförmigen Anhäufungen. In stärker umgewandelten Abarten mit mehr richtungslosem Gefüge bildet er häufig Aggregate von geldrollenförmig hintereinandergeschalteten Blättchen mit zwischengelagertem Quarz, von denen die „Quarzflecken“ allseitig umrandet werden.

c) Die Mineralführung von Rissen und Spalten:

Die Mineralkomponenten des umgewandelten Quarzkeratophrys, also Quarz, Kaolinit, Sericit, Spuren von Brauneisen und ganz untergeordnet auch Feldspat (Albit) finden sich auch als Füllung von Rissen und Klüften innerhalb des

gesamten Gesteinskörpers. Die Dimensionen dieser mineralgefüllten Fugen schwanken zwischen Bruchteilen von Millimetern und wenigen Zentimetern. Ihre Anzahl

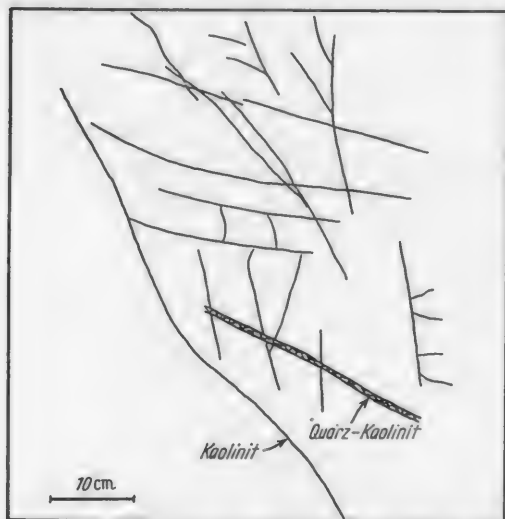


Abb. 5. Ausscheidung von Quarz bzw. Kaolinit auf Klüften innerhalb von stark kaolinisiertem Quarzkeratophyr.

und Mächtigkeit steigen im allgemeinen mit dem Grad der Umwandlung des Wirtgesteins. Irgendwelche Regelmäßigkeiten in ihrer Orientierung konnten nicht festgestellt werden. Abb. 5 zeigt ein System von 0,5 cm bis 2 cm breiten, vorwiegend mit Quarz- sowie mit Kaolinit gefüllten Spalten in stark kaolinisiertem Quarzkeratophyr.

Ein Beispiel für die mikroskopische Entwicklung von feinen Spältchen mit Sericit- und Kaolinitfüllung gibt die Abb. 6. Ein mikroskopisches Quarztrümchen mit randlicher Albitausscheidung zeigt Abb. 7.

Brauneisenführung beschränkt sich auf die breiteren Quarzgänge

im wenig kaolinisierten tektonisch beanspruchten Quarzkeratophyr sowie in etwas umgewandelten Phylliten.

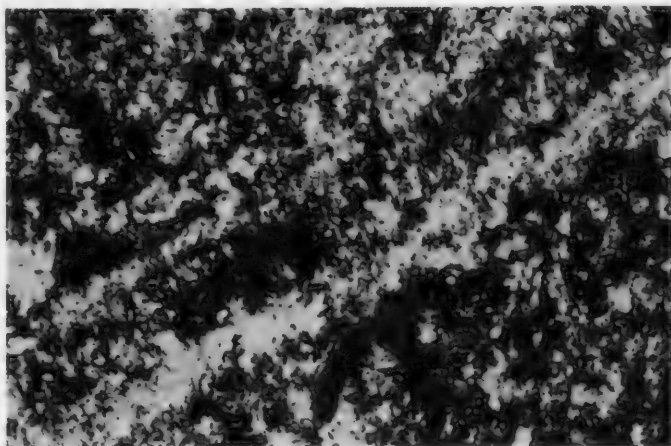


Abb. 6. Ausscheidung von Sericit und Kaolinit auf einer mikroskopischen Fuge in mittelstark verändertem Quarzkeratophyr. Sericit besonders randlich angeordnet (hell) dazwischen reichlich Kaolinit (dunkel), zum Teil in größeren Blättchen. Orientierung der Sericit- und Kaolinitblättchen vorwiegend senkrecht zur Wand der Fuge. (Die in den Körnerpräparaten zuweilen beobachtbaren *geldrollenförmigen* Sericit- sowie Kaolinitaggregate entstammen derartigen Bildungen. 95 m-Sohle. (Nicols +, 150 ×).

Folgende Haupttypen von Mineralfüllungen *mikroskopischer* Fugen konnten im *Dünnschliff* festgestellt werden:

a) Gängen mit Quarz und Kaolinit, zum Teil durch sericitbelegte Scherflächen abgeschnitten.

b) Gängchen mit vorwiegender Quarzfüllung und randlich aufgesetzten Albitkristallen, zum Teil mit etwas Kaolinit und durch sericitische Scherflächen abgeschnitten (z. B. im relativ frischen Quarzkeratophyr des Steinbruches) (Abb. 7).

c) Gängchen mit vorwiegender Kaolinitführung und Randzonen aus Sericit (Sericitblättchen meist senkrecht, seltener parallel zur Gangwand) oder aus Gemengen von Sericit und Quarz (Abb. 6).

d) Gängchen mit Quarz und Albit sowie mit Randzonen aus Sericit.

e) Kluffüllungen mit Quarz, Kaolinit oder Sericit als *einzigem* Bestandteil.



Abb. 7. Quarzgängchen mit randlich ausgeschiedenen Idiomorphen Albitkristallen in frischem Quarzkeratophyr. Steinbruch am Weg nach Mariental (ohne Nicols, $150\times$).

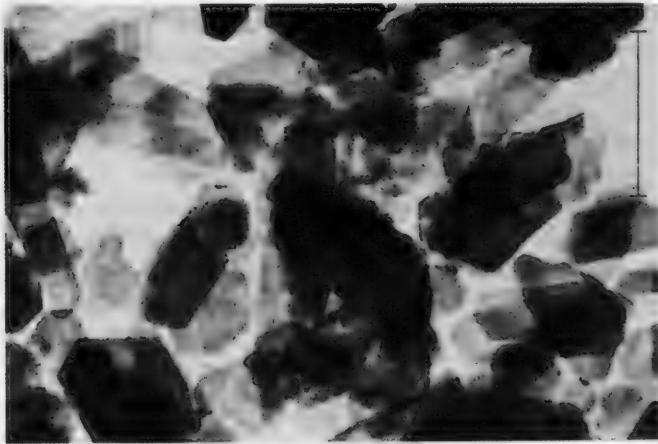


Abb. 8. Elektronenmikroskopische Aufnahme von reinem Kaolinit aus einer Kluffüllung. (Aufnahme Dr. W. MÜLLER.) (Vergr. $1:22000$.)

Klüfte von etwa 1 cm Mächtigkeit mit *fast reinem Kaolinit* (Abb. 8) finden sich bereits in schwach kaolinisiertem Quarzkeratophyr, so z. B. bei Punkt 9 der Abb. 1 am Hauptförderstollen. Die röntgenographische Untersuchung ergab hier etwa 99% Kaolinit (vgl. Tabelle 2, Nr. 9). Auch im Quarzkeratophyr des Steinbruches fanden sich makroskopische Fugen mit Kaolinitfüllung.

In der *Altersfolge der Fugen und ihrer Mineralfüllungen* ergeben sich die folgenden Gesetzmäßigkeiten: Die Quarz-Albitgängchen sind stets älter als die mit

reinem Sericit oder mit Sericit + Kaolinit gefüllten Fugen. In den letztgenannten ist *Sericit stets vor Kaolinit* ausgeschieden — ein Befund, der vielleicht im Sinne einer abnehmenden *Alkalinität* der betreffenden Lösungen gedeutet werden kann. Die mit Sericit belegten Scherflächen sind dagegen teils älter, teils jünger als die Quarz und Albit führenden Gängen. Schließlich sind auch Quarz und Kaolinit führende Spalten beobachtbar, die durch jüngere sericitische Scherflächen versetzt werden.

Es läßt somit auch die mikroskopische Untersuchung der Spaltenfüllungen erkennen, daß tektonische Durchbewegung und Mineralisation eng verknüpft sind.

Ein erheblicher Teil — besonders der *makroskopischen* — Quarz bzw. Kaolinit führenden Spalten dürfte jedoch *nicht* tektonischer Natur, sondern auf den beträchtlichen mit der Kaolinisierung verknüpften *Volumenschwund* der Gesteinsmasse zurückzuführen sein (Abb. 5). Hierfür spricht vor allem die starke Häufung der mineralführenden Spalten in den relativ stark kaolinisierten Gebieten.

Die Häufigkeit solcher makroskopischer mit Quarz bzw. Kaolinit gefüllter Spalten deutet zweifellos auf eine starke Zirkulation wäßriger Lösungen und eine intensive Durchspülung des Gesteinskörpers hin.

2. Chemische, röntgenographische und thermoanalytische Untersuchungen.

a) Methodisches.

Probenahme. Da der Grad der Kaolinisierung im einzelnen einem starken Wechsel unterworfen ist und die Probenahme durchweg unter Tage an frischen Stößen durchgeführt werden mußte, war es nicht möglich, ein fortlaufendes Profil von wenig umgewandeltem zu stark verändertem Material chemisch und mineralogisch zu analysieren. Es wurden vielmehr an verschiedenen Punkten der Grube Proben der einzelnen, als typisch erkannten Umwandlungsstadien des Quarzkeratophyrs entnommen. Die chemischen, röntgenographischen und mikroskopischen Untersuchungen bestätigten dann auch, daß der Zersetzungsgrad des Materials in jedem Einzelfall richtig eingeschätzt worden war.

Korngrößenverteilung. Um eine möglichst genaue röntgenographische Bestimmung des Mineralbestandes der einzelnen Proben durchführen zu können, war zunächst eine Unterteilung der Gesamtprobe in einzelne Korngrößenfraktionen notwendig. Die Proben 2—10 und 12 (Tabelle 2 und 4, S. 428 und 429) wurden nach dem von CORRENS [1] angegebenen Verfahren zunächst im Holzmörser zerdrückt, wenig angefeuchtet, mit einem steifen Pinsel weiter zerstoßen und anschließend 10—14 Std in n/100 Ammoniak geschüttelt. Nach dem Atterberg-Verfahren wurden sodann die Fraktionen $< 2 \mu$, 2—6,3 μ , 6,3—20 μ und $> 20 \mu$ abgeschlämmt. Der Anteil $< 6,3 \mu$ lag dabei im allgemeinen über 80%. Die mikroskopische Untersuchung der Teilchen jedoch ergab, daß es sich zum großen Teil um *nicht aufbereitete*, vorwiegend durch Quarz verkittete Aggregate handelte. Da eine Verlängerung der Schüttelzeit keinen Erfolg hatte, wurde eine weitere Aufbereitung mit Schallwellen (Frequenz 12 KHz) versucht. Zu diesem Zweck wurden etwa 200 mg Substanz je 10 min mit einem Siemens-Schallgeber behandelt. Der Anteil an nicht aufbereiteten Aggregaten sank dabei teilweise um die Hälfte, in anderen Proben aber machten die nicht aufbereiteten Teilchen auch jetzt noch immer bis zu 70% der groben Fraktion aus.

Eine graphische Darstellung der erhaltenen Korngrößenverteilung erwies sich im vorliegenden Falle als zwecklos, da sich der Grad der Aufbereitung und die wirkliche Korngrößenverteilung überdecken. Das Ergebnis soll daher nur an einem Beispiel gezeigt werden (Abb. 9): Sericit und Kaolinit machen hier noch 15% der größten Fraktion aus. Es konnten in anderen Proben zwar Durchmesser der Kaolinitteilchen von 20–25 μ gemessen werden. Im allgemeinen haben aber auch die größten Teilchen Kantenlängen von nur 10–15 μ . Ebenso liegt auch der Quarzanteil nur zum geringen Teil in Einzelkörnern vor. So bestehen z. B. im Fall der Abb. 9 etwa 70% der Fraktion > 20 μ aus Aggregaten von Quarz, Sericit und Feldspat.

Optische Mineralbestandsbestimmung. Die abgetrennten Fraktionen 6,26–20 μ und > 20 μ wurden zunächst mikroskopisch auf ihren Mineralbestand untersucht. Als Einbettungsflüssigkeit gelangten hierbei Chino- lin-Glycerinmischungen zur Verwendung. Da in fast allen untersuchten Fraktionen ein beträchtlicher Anteil aller vorhandenen Minerale in nicht aufbereitbaren Aggregaten vorlag, war eine quantitative Auszählung der Körnerpräparate nicht möglich. Zum Vergleich mit den röntgenographisch gefundenen Werten konnten nur roh abgeschätzte Werte verwendet werden.

Röntgenographische Mineralbestandsbestimmung. Zur röntgenographischen Bestimmung diente eine Debeye-Scherrer-Kamera mit 57,3 mm \varnothing , sowie eine Vakuum-Kamera mit 114,6 mm \varnothing . Es wurde CuK_α -Strahlung verwendet.

In der Vakuum-Kamera nach dem von JASMUND [3] beschriebenen Verfahren hergestellte *Texturaufnahmen* dienten zur *qualitativen* Bestimmung der Tonminerale. Zur Prüfung und Unterscheidung dienten dabei die folgenden Basisinterferenzen:

Kaolinit	$d = 7,14 \text{ \AA}$
Glimmer	$d = 10,0 \text{ \AA}$
Chlorit	$d = 13,9 \text{ \AA}$
Glycerinmontmorillonit	$d = 17,7 \text{ \AA}$

Zum Nachweis von *Halloysit* wurden die Proben in einer Li-Kapillare mit Ätylenglycol getränkt. Die Basisinterferenzen verschieben sich hierbei von 10,0 \AA (*Halloysit*) auf 10,9 \AA (*Glycolhalloysit*). Diese Pulveraufnahmen wurden in einer Kamera mit 114,6 mm \varnothing angefertigt, um ein größeres Auflösungsvermögen zu erhalten. *Halloysit* konnte nicht festgestellt werden.

LOCHER [8] hat bereits gezeigt, daß man die bei *Texturaufnahmen* erhaltenen Basisinterferenzen von *Kaolinit* und *Illit* auch zu quantitativen Vergleichen heranziehen kann. Auch für *Sericit* konnten wir bei geringen Gehalten mit Hilfe

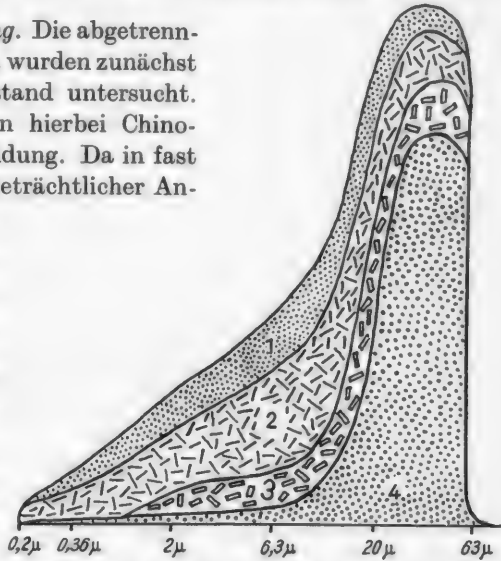


Abb. 9. Korngrößenverteilung des kaolinisierten Quarzkeratophrys von Probe 7. 1 Kaolinit; 2 Sericit; 3 Feldspat; 4 Quarz.

der Basisinterferenzen mengenmäßige Unterscheidungen durchführen. Folgende Intervalle konnten erfaßt werden:

Kaolinit < 5%, 5—10%, 10—20%, 20—30%

Sericit < 15%, 15—30%, > 30%.

Bei Sericitgehalten über 20% lassen sich, wie weiter unten gezeigt wird, auch andere Interferenzen zur Bestimmung verwenden.

Für die Bestimmung von Feldspat, Quarz und Sericit (über 20%) dienten Pulveraufnahmen. Um einen Anhalt für die mengenmäßige Beteiligung der einzelnen Komponenten zu erhalten, wurden zunächst *Eichaufnahmen* angefertigt. Hierzu dienten von 10 zu 10% abgestufte Mischungen aus Quarz und Muskovit. Beide Minerale wurden hierzu in einer Kugelmühle gemahlen und die Fraktion 2—20 μ abgeschlämmt. Dieser Quarz-Muskovit-Mischung wurden dann weiter, wiederum abgestuft von 10 zu 10%, bis zu 50% Albit und bis zu 40% Kaolinit zugesetzt. Natürlich können solche Eichmischungen nur zu einem Vergleich der Proben untereinander dienen. *Absolute* Mengenangaben sind zweifelhaft, weil z. B. Sericit und gemahlener Muskovit nicht unbedingt miteinander verglichen werden können. Der zu den Eichmischungen verwendete Kaolinit entstammt einer praktisch reinen Kaolinit führenden Kluft bei Punkt 9 der Abb. 1 (vgl. Tabelle 2). Die Kaolinitinterferenzen der Proben und Eichmischungen waren also miteinander vergleichbar.

Zur Abschätzung der *Glimmergehalte* dienten die Interferenzen bei 2,56 Å und 1,50 Å. Die 20 $\bar{2}$ -Glimmerinterferenz bei 2,56 Å fällt mit einer starken Linie des Koalinites bei 2,56 Å zusammen. Bei geringem Kaolinitgehalt tritt diese Linie jedoch nicht auf. Noch bei 25% Kaolinit ist sie kaum wahrnehmbar. Die entsprechende Glimmerlinie ist jedoch bereits bei 5% Glimmer deutlich. Bei Gehalten von 20—40% Glimmer und weniger als 30% Kaolinit läßt sich also der Glimmer hiermit eindeutig festlegen.

Die Glimmerinterferenz bei 1,50 Å wird durch eine starke Kaolinitlinie bei 1,485 Å nicht überdeckt. Diese Kaolinitlinie erscheint auf der Photometerkurve erst bei 15% Kaolinit. Sie ist dann deutlich von der Glimmerlinie abgesetzt. Von der Quarzinterferenz bei 1,54 Å ist sie ebenfalls gut zu unterscheiden. Störende Feldspatinterferenzen treten nicht auf. Die Glimmerinterferenz bei 1,50 Å wurde daher zur Bestimmung von Glimmergehalten zwischen 25 und 70% benutzt.

Zur Identifizierung des *Feldspates* ließ sich nur die Interferenz bei 3,18 Å verwenden. Alle übrigen Linien traten bei unseren Eichaufnahmen erst bei Feldspatgehalten über 30% auf und waren von den Glimmerlinien nicht eindeutig zu unterscheiden. Die Feldspatinterferenz bei 3,18 Å fällt zusammen mit der Glimmerinterferenz bei 3,20 Å. Auf den Photometerkurven der Eichaufnahmen zeigt sich, daß bei Glimmergehalten von 70% die 3,20 Å-Interferenz des Glimmers noch etwa um die Hälfte schwächer ist als die Feldspatinterferenz bei 3,18 Å in einem Gemisch mit nur 10% Feldspat. Feldspatgehalte über 10% lassen sich also auch bei gleichzeitigem mittleren und höheren Glimmergehalt bestimmen.

In den untersuchten *feldspatfreien Phyllitproben* ist die Glimmerlinie bei allen Gehalten scharf ausgebildet und deutlich von der 3,33 Å-Interferenz (Glimmer und Quarz) abgesetzt. In *feldspathaltigen* Proben dagegen geht die Feldspatinterferenz bei 3,18 Å in die 3,33 Å-Interferenz über. Auf den Photometerkurven macht sich die Feldspatinterferenz als Buckel an der Quarzinterferenz bemerkbar.

Auch Feldspatgehalte von nur etwa 10% könnten deswegen in den Phylliten noch festgestellt werden.

In den Kaolinproben dagegen erscheint bei $3,18 \text{ \AA}$ immer eine stärker verwaschene Interferenz, von der nicht feststeht, ob sie dem Feldspat oder dem Glimmer zuzuordnen ist. Hier sind Feldspatgehalte von 10% neben Glimmergehalten von über 30% nicht immer nachweisbar. Auch bei Feldspatgehalten von 15–30% ist es erforderlich, den Glimmergehalt zuvor zu bestimmen, um einen Anhalt für die Stärke der die Feldspatinterferenz unterlagernden Glimmerinterferenzen zu haben.

Der Vergleich mit den Eichaufnahmen wurde *visuell* durchgeführt, da die photometrische Auswertung keine größere Genauigkeit ergab. Auf diese Weise läßt sich zunächst nur das *Verhältnis* angeben, in dem die gesuchten Mineralarten vorliegen. Erst wenn alle vorhandenen Komponenten auch mit Hilfe anderer Methoden erfaßt sind, können Aussagen über die *absoluten* Mengen gemacht werden. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Intensitäten der einzelnen Linien von Glimmer und Feldspat in Eichsubstanz und untersuchter Probe gleich sind. Um dies soweit als möglich sicherzustellen, wurden aus einzelnen sehr glimmerreichen Fraktionen der abgetrennten Korngrößenklassen ebenfalls Eichmischungen hergestellt. Unterschiede innerhalb der benutzten Intervalle waren dabei nicht erkennbar.

Die Genauigkeit der Bestimmung ist sowohl bei den Tonmineralen als auch beim Feldspat nicht sehr groß. Dadurch, daß Fraktionen untersucht wurden, in denen einzelne Mineralarten *angereichert* waren, wurden die Bestimmungen des Gesamtmineralbestandes genauer. So war ein Kaolinitgehalt von 2%, wie er in mehreren untersuchten Proben auftrat, in der *Gesamtprobe* nicht mehr nachweisbar. Wegen seiner Anreicherung in den feinsten Fraktionen konnte er jedoch in diesen noch gut festgestellt werden. Absolutgehalte für Glimmer lassen sich in den in Frage

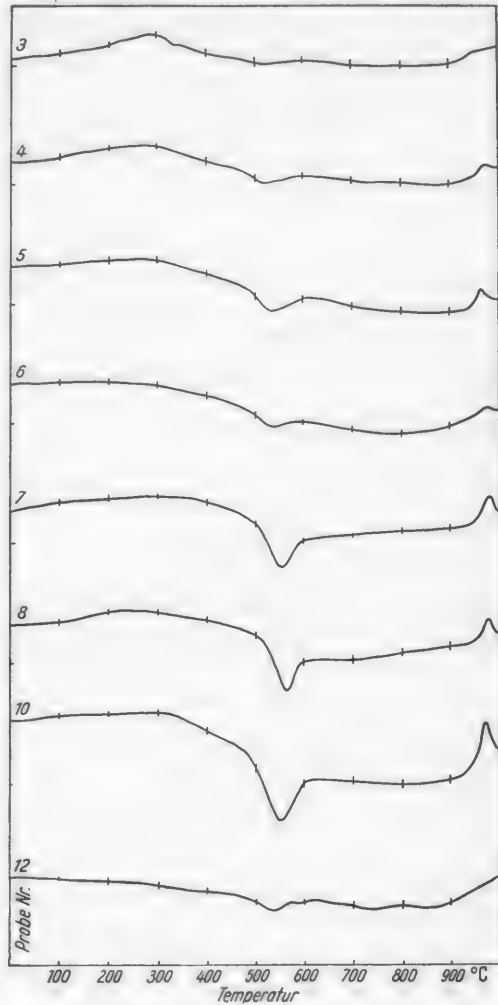


Abb. 10. Differentialthermoanalytische Untersuchung der Proben 3–10 verschieden stark kaolinisierter Quarzkeratophyre sowie des Phyllits 12.

Die Genauigkeit der Bestimmung ist sowohl bei den Tonmineralen als auch beim Feldspat nicht sehr groß. Dadurch, daß Fraktionen untersucht wurden, in denen einzelne Mineralarten *angereichert* waren, wurden die Bestimmungen des Gesamtmineralbestandes genauer. So war ein Kaolinitgehalt von 2%, wie er in mehreren untersuchten Proben auftrat, in der *Gesamtprobe* nicht mehr nachweisbar. Wegen seiner Anreicherung in den feinsten Fraktionen konnte er jedoch in diesen noch gut festgestellt werden. Absolutgehalte für Glimmer lassen sich in den in Frage

kommenden Bereichen mit etwa $\pm 5\%$ Genauigkeit angeben. Bei einem Vergleich der einzelnen Proben untereinander ist die Genauigkeit etwas größer. Für die Feldspatbestimmung wurden folgende Intervalle benutzt: 5%, 5–15%, 15–25%, 25–35%, 35%. Quarzgehalte wurden in den in Frage kommenden Bereichen ebenfalls von 10 zu 10% unterschieden. Unterschiede der Proben untereinander wurden mit Zwischenstufen vermerkt.

Differentialthermoanalyse. Untersuchungen des Mineralbestandes mit Hilfe der Differentialthermoanalyse konnten am Göttinger Mineralogischen Institut mit der von LIPPMANN [7] entwickelten Apparatur vorgenommen werden. Dabei wurde von 8 verschiedenen Proben je 1 Fraktion untersucht und zwar entweder $< 2 \mu$ oder 2–6,26 μ . Diese Proben sind mikroskopisch nicht mehr sicher bestimmbar, zeigen aber in ihrem Mineralbestand die größte Vielgestaltigkeit.

Über die Genauigkeit der Bestimmung hat LIPPMANN [7] eingehend berichtet. Kaolinit läßt sich mit der verwendeten Apparatur bis hinunter zu 5% erfassen, die Gehalte können in günstigsten Fällen mit etwa $\pm 5\%$ Genauigkeit angegeben werden. Dasselbe gilt für Quarz. Für die Kaolinitbestimmung diente der Kaolinit von Schnaitenbach als Vergleichssubstanz, da dessen Kurvenform bei der DTA derjenigen der hier untersuchten Proben weitgehend ähnelte.

b) Chemismus und Mineralbestand der verschiedenen Kaolinisierungsstufen des Quarzkeratophyrs.

a) Chemismus. Einen Einblick in die Entwicklung des Chemismus mit zunehmender Kaolinisierung des Ausgangsmaterials geben die Tabellen 1 und 2 (S. 427 u. 428) mit insgesamt 13 Analysen. Zu den Analysen der Tabelle 2, S. 428, wurden auf röntgenographischem, thermoanalytischem und chemischem Wege die quantitativen Mineralbestände ermittelt.

In beiden Tabellen sind die Proben nach abnehmendem Na_2O -Gehalt und gleichzeitig hiermit nach zunehmendem Kaolinisierungsgrad, so wie sich dieser nach dem makroskopischen Befund bzw. der Bestimmung des Mineralbestandes ergibt, geordnet. Die Analysenzusammenstellungen lassen erkennen, daß — von einigen Schwankungen abgesehen — mit abnehmendem Na_2O der K_2O -Gehalt eine deutliche relative Zunahme aufweist. Diese relative Anreicherung von K_2O mit zunehmendem Kaolinisierungsgrad wird dadurch verursacht, daß bereits vor dem Einsetzen der Kaolinisierung der größte Teil des K_2O -Gehaltes als *Sericit* gebunden und auf diese Weise festgelegt war.

Probe Nr. 9 der Tabelle 2, S. 428, gibt die Analyse eines fast reinen, nur 1–2% *Sericit* enthaltenden Kaolinites wieder, der einer Kluft bei Punkt 9 des Planes Abb. 1 entnommen wurde. Dieser reine Kaolinit wurde bei den quantitativen röntgenographischen Untersuchungen als *Vergleichssubstanz* verwendet.

β) Mineralbestand. *Qualitativer Mineralbestand* (röntgenographische und differentialthermoanalytische Ergebnisse): Mit Ausnahme der Proben 9 und 10 (Tabelle 2) war der *Quarz* in allen untersuchten Fraktionen $> 20 \mu$ das vorherrschende Mineral. Die Gehalte nahmen in den feineren Fraktionen teilweise bis auf 5% ab; in der Probe 3, einem harten (verkieselten?) Quarzkeratophyr waren jedoch auch in den Fraktionen $< 2 \mu$ und 2–6,26 μ noch 30% Quarz vorhanden.

Tabelle 1. *Chemismus verschieden stark umgewandelter Quarzkeratophyrtypen.*

(Analysen I und III—VI von M. GRUNER, Geisenheim.)

[Die Proben I—VI sind nicht in den Grubenplan (Abb. 1) eingetragen.]

	I	II	III	IV	V	VI
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	75,16	74,33	74,00	72,72	69,66	69,56
TiO ₂	n. b.	n. b.	n. b.	0,06	n. b.	0,075
Al ₂ O ₃	14,60	15,21	15,77	16,32	17,15	18,91
Fe ₂ O ₃	0,70	0,93	1,17	1,42	3,00	1,75
CaO	0,36	0,09	0,18	0,06	0,30	0,06
MgO	0,04	0,12	0,17	0,13	0,80	0,65
K ₂ O	3,83	4,28	4,52	4,82	3,03	5,40
Na ₂ O	5,05	4,92	2,25	1,78	1,00	0,50
H ₂ O	0,94	0,15	2,06	2,50	4,76	2,84

I Quarzkeratophyr, ziemlich frisch (sehr wenig sericitisiert), Steinbruch am Weg nach Mariental.

II Gestein und Fundpunkt wie I. Aus Erläuterungen zu Blatt Bingen—Rüdesheim, Analyse Dr. LINDNER.

III Quarzkeratophyr, etwas sericitisiert und wenig kaolinisiert, Versuchsquerschlag am Hauptstollen.

IV Quarzkeratophyr, stark verschiefert und sericitisiert sowie etwas kaolinisiert. Hauptstollen, 8 m vom Mundloch des Tagebaus.

V Quarzkeratophyr, zeitlich stark kaolinisiert und sericitisiert (schlammbar), Versuchsquerschlag am Hauptstollen.

VI Quarzkeratophyr, stark kaolinisiert und sericitisiert (schlammbar), 95 m-Sohle, 10 m südlich des Schachtes.

Feldspat konnte in allen weniger stark kaolinisierten Quarzkeratophyrproben und in einer Phyllitprobe röntgenographisch nachgewiesen werden. Eine Unterscheidung von Albit und Ortoklas war röntgenographisch nicht möglich. Die Anwesenheit von Feldspat wurde durch mikroskopische Untersuchungen von Körnerpräparaten bestätigt.

Das *kaolinitische Mineral* erwies sich als Kaolinit mit geordnetem Gitterbau. Der röntgenographische Nachweis wurde an Proben aus Kluftfüllungen durchgeführt, die 98% Kaolinit und bis zu 2% Sericit enthielten. (Bei dem zuerst von BRINDLEY und ROBINSON [2] beschriebenen Fireclay-Mineral, einem Zwischenglied zwischen Kaolinit und Halloysit, tritt bekanntlich an die Stelle der 020, 110, 111, 021-Interferenzen eine bei 4,44 Å einsetzende Bande.)

Außer der 020-Interferenz bei 4,45 Å, die auf der Photometerkurve nur als schwacher Buckel an der 4,35 Å-Interferenz auftaucht, waren alle für Kaolinit mit geordnetem Gitterbau typischen Interferenzen erkennbar und scharf abgegrenzt. Ebenso waren auch die Kaolinittripletts bei 2,56 Å, 2,52 Å, 2,49 Å und bei 2,38 Å, 2,34 Å, 2,29 Å deutlich, während bei Fireclay-Mineral vom ersten Triplet nur die Linien 2,55 Å, 2,50 Å auftreten würden.

Die Form des durch die Reaktion bei etwa 575° hervorgerufenen Ausschlages bei der Differentialthermoanalyse ließ eine Ähnlichkeit mit dem Kaolinit von Schnaitenbach erkennen. Fireclay-Mineral, das eine endotherme Reaktion bei 100° und eine exotherme Reaktion unterhalb 950° zeigt, konnte auch mit dieser Methode *nicht* nachgewiesen werden. Die exotherme Reaktion des Kaolinit liegt über 950° und weist damit auf gut kristallisierten Kaolinit hin.

Glimmer ist sowohl in den Phylliten als auch im Quarzkeratophyr — auch in dem am stärksten kaolinisierten — als Muskovit bzw. Sericit vorhanden. [Die hier beobachteten Interferenzen bei 3,20 Å und 3,45 Å erscheinen bei Illiten nicht oder nur sehr schwach (JASMUND [4])].

Weitere Mineralien waren weder röntgenographisch noch durch Differentialthermoanalyse zu bestimmen. Halloysit scheidet sowohl nach röntgenographischen wie elektronenoptischen Untersuchungen aus. Hydroxyde von Eisen und Aluminium, Montmorillonit und Karbonate wären mit Hilfe der Differentialthermoanalyse sicher nachzuweisen gewesen, konnten jedoch ebenfalls nicht festgestellt werden. Die bei der Probe 3 auftretende schwach exotherme Reaktion konnte keinem Mineral zugeordnet werden und ist wahrscheinlich auf Verunreinigung durch organische Substanz zurückzuführen.

Quantitativer Mineralbestand. Von den Proben 1—10 sowie von 12 wurden auf die eingangs beschriebene Weise Korngrößenklassen abgetrennt und gesondert untersucht, da sich der quantitative Mineralbestand wegen der *Anreicherung* der Minerale in einzelnen Fraktionen etwas genauer abschätzen läßt. Bei den übrigen Proben, deren Untersuchung lediglich einer ersten Orientierung diene, wurden von der gesamten Probe Röntgenaufnahmen hergestellt. Diese ermöglichen wohl eine Abschätzung der Mineralgehalte, doch ist die Genauigkeit des Gesamt-

Tabelle 2. *Chemismus und Mineralbestand verschieden stark umgewandelter Quarzkeratophyrtypen* (Analytiker M. GRUNER).

[Die Entnahmepunkte der Proben 1—11 finden sich im Grubenplan (Abb. 1)].

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	H ₂ O ⁺	Feldspat	Glimmer	Kaolinit	Quarz
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	74,50	14,70	1,62	0,30	0,06	3,74	4,92	n. b.	1,04	—	—	—	—
2.	72,90	15,67	1,74	0,00	0,39	4,00	3,23	0,045	2,30	30	30	2	≤ 40
3.	76,32	13,20	1,82	0,12	0,17	4,60	2,93	0,06	1,45	≤ 30	≥ 25	1—2	45
4.	73,4	16,11	1,05	0,24	0,16	5,16	1,37	n. b.	2,22	20	25	≤ 5	50
5.	75,28	14,64	1,72	0,06	0,10	5,14	0,88	0,05	2,84	≤ 20	≤ 25	5	55
6.	74,36	14,88	1,86	0,27	0,54	5,10	0,37	0,06	2,50	10	30	≤ 5	50
7.	75,48	14,47	1,78	0,09	0,27	5,22	0,30	0,05	2,92	10	30	≤ 15	45
8.	68,50	20,59	1,45	0,05	0,34	2,75	0,87	n. b.	5,82	—	≥ 40	15	40
9.	46,88	37,52	1,03	0,12	0,15	0,14	0,28	n. b.	13,90	—	1—2	99	—
10.	57,52	27,59	1,53	0,06	0,17	2,46	4,16	n. b.	5,90	≥ 50	7	30	10
11.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	30	10	40

1. Quarzkeratophyr, ziemlich frisch, Steinbruch am Weg nach Mariental.
2. Quarzkeratophyr, stark geschiefert und sehr wenig kaolinisiert, Sohle 105 m, Hauptstollen, 85 m vom Tagebau-Mundloch.
3. Quarzkeratophyr, sehr wenig kaolinisiert, 95 m-Sohle, 4 m südlich des Schachtes, Oststoß.
4. Quarzkeratophyr, etwas kaolinisiert, Sohle 105, Tagebau, Stollenmundloch.
5. Quarzkeratophyr, etwas kaolinisiert, 95 m-Sohle, 8 m südlich des Schachtes.
6. Quarzkeratophyr, etwas kaolinisiert, 95 m-Sohle, Weststrecke, 11 m von der Süd-strecke entfernt.
7. Quarzkeratophyr, stark kaolinisiert („schlämmbarer Rohkaolin“) 95 m-Sohle, Mitte der Rollenstrecke.
8. Quarzkeratophyr, stark kaolinisiert an der Grenze gegen den Phyllit, Hauptstollen Sitzort.
9. Kaolin aus Klufftfüllung, 105 m-Sohle, Hauptstollen (erster Wasserstollen bei 6 m).
10. Quarzkeratophyr, kaolinisiert jedoch feldspatreich an der Grenze gegen den Phyllit. Hauptstollen, Sitzort.

ergebnisses geringer. Qualitative mikroskopische Bestimmungen, besonders im Hinblick auf die Anwesenheit von Feldspat, wurden in allen Proben durchgeführt.

Tabelle 2, S. 428, enthält die durch kombinierte röntgenographische Analyse, Differentialthermoanalyse und mikroskopische Bestimmung ermittelten Mineralbestände. Die Gehalte der einzelnen Fraktionen wurden dabei zusammengefaßt, da die Verteilung auf die einzelnen Fraktionen wegen des hohen Anteils an Aggregaten nicht genau erfaßbar ist. Die in der Tabelle angegebenen Mengenanteile sind Abschätzungen innerhalb der oben angegebenen Intervalle. Sehr geringe Intensitätsunterschiede im gleichen Intervall sind durch \leq und \geq angedeutet.

Tabelle 3. *Chemismus der Phyllite* (Analytiker M. GRUNER).

	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	K ₂ O %	Na ₂ O %	H ₂ O ⁺ %
Durchschnittsprobe	69,92	17,06	3,10	0,18	1,43	3,83	0,75	3,94
Heller Phyllit aus Tagebau. . .	73,32	17,72	1,26	0,30	0,30	1,96	0,41	5,10

c) Mineralbestand und Chemismus der Phyllite.

Die Entnahmepunkte der Phyllitproben Nr. 12—17 sind aus dem Plan Abb. 1 zu entnehmen. In der gesamten weiteren Umgebung des kaolinisierten Quarzkeratophyrs lassen auch die Phyllite deutliche Veränderungen erkennen. Sie sind meist hellbraun bis rotbraun verfärbt, teils auch gebleicht und zeigen eine starke Erweichung.

Die röntgenographische Mineralbestandsbestimmung ergab also neben hohen Quarzgehalten und reichlich Glimmer meist auch etwas Kaolinit. Ob dieser Kaolinitgehalt auf die Umsetzung eines ursprünglich vorhandenen geringen Feldspatanteiles zurückgeführt werden kann oder ob er aus Sericit entstanden ist, konnte nicht entschieden werden. Sämtliche Phyllites sind nach ihrem Mineralbestand als *Quarzphyllite* zu bezeichnen.

Tabelle 4. *Mineralbestand der Phyllite.*

(Die Entnahmepunkte der Proben 12—17 sind im Grubenplan, Abb. 1, eingetragen.)

Probe	Feldspat %	Sericit %	Kaolinit %	Quarz %
12	—	55	10	35
13	—	45	5	50
14	—	40	10	45
15	—	45	5	55
16	—	40	5—10	55
17	—	45	5	55
18 ¹	—	50	10	40

¹ Die röntgenographische Bestimmung des Mineralbestandes der Probe Nr. 18 verdanken wir der Freundlichkeit von Herrn Prof. Dr. U. HOFMANN.

d) Beziehungen zwischen Mineralbestand und Chemismus.

Zur Kontrolle der röntgenographischen und thermoanalytischen Mineralbestandsbestimmungen werden diese in der nachstehenden Tabelle in Beziehung zum Chemismus gesetzt. Hierzu wurde zunächst alles Na₂O als Albit verrechnet. Es bleibt dann gegenüber den röntgenographischen Feldspatwerten ein Feldspatüberschuß. In diesem steckt vermutlich der röntgenographisch nicht gesondert zu ermittelnde *Kalifeldspatgehalt*. Das nicht zur Orthoklasbildung benötigte K₂O wurde sodann als Muskovit verrechnet. Die untere Spalte enthält den auf diese Art berechneten Kaliumgehalt des Glimmers, der mit Ausnahme der Probe K₈ zwischen 11 und 15% schwankt.

Tabelle 5. *Beziehungen zwischen Mineralbestand und Chemismus.*

	Probe									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Albit (berechnet)	40,3	26,4	24,0	11,25	7,22	3,02	2,47	7,20	2,30	34,2
Gesamt Feldspat	?	30	27	20	17	10	10	—	—	43
Orthoklas (berechnet)	—	4	3	9	10	7	7,5	—	—	9
Glimmergehalt	—	30	27	25	23	30	30	42	2	7
K-Gehalt des Glimmers (berechnet)	—	11	15	14	15	13	13	6,5	—	13

Muskovit hat einen K_2O -Gehalt von 8—10%. Rechnet man nur mit einem um 7% höheren Feldspat- bzw. mit einem um 7% höheren Glimmergehalt oder mit einem um 5% höheren Feldspatgehalt und einem um 5% höheren Glimmergehalt, so ergibt sich ein K_2O -Gehalt des Glimmers, der dem theoretischen Wert für Muskovit bzw. Sericit entspricht.

Die röntgenographische, differentialthermoanalytische und mikroskopische Bestimmung des Mineralbestandes hat demnach einen bis zu etwa 5% hohen Wert für Feldspat und Glimmer gegeben, was innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen liegt. Vermutlich muß dieser Fehler besonders beim Feldspat gesucht werden, da dessen Bestimmung relativ ungenau ist, besonders bei kleinen Gehalten. Ein größerer Fehler der Bestimmung, also ein niedrigerer Kaliumgehalt des Glimmers, ist nicht anzunehmen, da nach den Ergebnissen der qualitativen Betrachtung der Glimmer als Muskovit bzw. Sericit, und nicht als Illit (Kaliumgehalt um 5%) vorliegt.

In Probe 8 konnte trotz der vorhandenen 0,87% Na_2O Feldspat nicht sicher nachgewiesen werden. Die Anwesenheit von etwa 7% Feldspat kann bei der röntgenographischen Bestimmung aber auch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Mikroskopisch war kein Feldspat feststellbar. Der ermittelte K_2O -Gehalt von 2,75% ergibt einen K_2O -Gehalt des Glimmers von nur 6%. Die deshalb vermutete Anwesenheit von Natriumglimmer konnte jedoch nicht bestätigt werden. Ebenso war auch Illit, der auf Grund seines niedrigen K-Gehaltes vermutet werden könnte, nicht nachzuweisen.

In Probe 9 war auch mikroskopisch kein Feldspat nachweisbar. Der Glimmergehalt liegt hier sicherlich unter 2%.

III. Ursachen und Stoffhaushalt der Kaolinisierung.

1. Entstehung der Lagerstätte.

Zur Frage der Ursache der Kaolinisierung des Quarzkeratophyrs von Geisenheim sind bisher zwei entgegengesetzte Meinungen — beide wohl begründet — geäußert worden.

F. MICHELS (1930) neigt dazu, die Kaolinbildung der Einwirkung der *Oberflächenverwitterung der Tertiärzeit* zuzuschreiben. Diese Ansicht wird auch durch M. PRIEHÄUSSER auf Grund einer langjährigen Verfolgung der Grubenaufschlüsse vertreten¹. Bereits LEPPLA (nach F. MICHELS 1930) hat nämlich bei der Aufnahme des rechtsrheinischen Blattanteiles stark zersetzte Schiefer- und Quarzitzüge er-

¹ Nach freundlicher brieflicher Mitteilung.

kannt und gesondert ausgeschieden. Es handelt sich hierbei, wie spätere Untersuchungen zeigten, um Reste der tertiären bzw. sogar prätertiären Landoberfläche mit intensiver Kaolinisierung des Feldspatanteiles der Quarzite und Schiefer. K. MELVILLE hat an Hand einer Reihe von Analysen die mit der Kaolinisierung verknüpften Veränderungen des Chemismus dieser Gesteine diskutiert.

Die bei der alttertiären Verwitterung der Schiefer, Quarzite und Eruptiva usw. gebildeten Fe- und Mn-haltigen Lösungen gelangten an anderer Stelle — vor allem auf Kalken und in deren Schlotten und Taschen — zur Ausfällung und bildeten die bekannten Mn-Fe-Erzlager des Waldalgesheim-Bingerbrücker Dolomitzuges („Verwitterungserze auf Kalken und Schiefen vom sog. Hunds-rücktypus“ — H. SCHNEIDERHÖHN [9]). Stets sind hier die unterlagernden Kalke dolomitisiert oder auch in Eisenspat umgewandelt. Kleine Fe-Mn-Vorkommen dieses Typs findet man auch in nächster Nähe der Kaolinlagerstätte.

Es liegt somit nahe, auch die Kaolinisierung des Quarzkeratophyrs vom Rotenberg auf tertiäre Oberflächenverwitterung zurückzuführen. Ein wichtiges Argument hierfür bildet auch das — wenigstens im Kern des Eruptivkörpers deutliche — Abklingen der Kaolinisierung nach der Teufe hin, das bereits auf der 95 m-Sohle die Ausbildung eines relativ wenig kaolinisierten zentralen Bereiches zur Folge hat.

Im Sinne einer Kaolinisierung durch *aufsteigende hydrothermale bzw. thermale* Lösungen hat sich dagegen W. WAGNER [10] ausgesprochen. Da das Kaolin-vorkommen auf der *Rochusbergstörung* mit ihren Reibungsbreccien, Verkieselungszonen und lokalen Brauneisenabscheidungen liegt, kann eine starke Lösungszufuhr mit Sicherheit angenommen werden.

Die folgenden *Argumente für eine hydrothermale Kaolinisierung* ergaben sich im Laufe unserer Untersuchungen:

1. Der Grad der Kaolinisierung zeigt fast überall eine deutliche Abhängigkeit von der Intensität der tektonischen Durchbewegung des Gesteins. So ist der nur wenig zerklüftete Quarzkeratophyr des Steinbruches kaum verändert. Etwas stärker zersetzt sind die durch engständige Scherklüfte intensiv beanspruchten Teile des Ostteiles der Eruptivmasse im Verlauf des Hauptstollens. Die Gesteinstypen mit zerschertem und verschieftem Gefüge endlich lassen eine mittelstarke bis relativ starke Kaolinisierung erkennen.

Es könnte allerdings eingewendet werden, daß die zerklüfteten und zerrütteten Gesteinspartien auch den Lösungen der *Oberflächenverwitterung* die Möglichkeit boten, größere Tiefen zu erreichen. Dem muß jedoch entgegengehalten werden, daß — mit Ausnahme seiner obersten, durch die tertiäre Landoberfläche angeschnittenen Kuppe — der Quarzkeratophyrkörper allseitig von einer weitgehend *undurchlässigen* Hülle von Phylliten umgeben ist, die den Verwitterungslösungen wohl kaum im notwendigen Umfang den Zutritt gewährt haben würde.

Auch die *Verteilung der kaolinisierten Partien* auf die gesamte Quarzkeratophyrmasse läßt sich mit dieser hydrothermalen Deutung ohne weiteres in Einklang bringen. Da die *Lösungszufuhr vor allem in der Grenzzone zwischen dem Eruptivgestein und seiner Schieferhülle* erfolgte, und da weiterhin gerade die Randzonen der Eruptivmasse bei der tektonischen Einschichtung in ihren Rahmen am stärksten durchbewegt und aufgelockert wurden, lokalisierte sich auch die Kaolinisierung in erster Linie auf diese Gebiete. Unter den die oberste Aufkuppelung

des Quarzkeratophyrkörpers umhüllenden — jetzt zum Teil abgetragenen — Phylliten erfuhren die aufsteigenden Lösungen eine Stauung, so daß hier eine sehr weitgehende Kaolinisierung erfolgen konnte.

Die seitliche im Steinbruch aufgeschlossene Ausstülpung der Eruptivmasse wurde weder tektonisch noch durch hydrothermale Lösungszufuhr stärker in Mitleidenschaft gezogen. Bei Annahme einer flächenhaften Kaolinisierung durch tertiäre Oberflächenverwitterung müßten sehr spezielle Umstände angenommen werden, um das Ausbleiben der Kaolinisierung an dieser niveaumäßig sogar besonders *hoch* liegenden Stelle, nur etwa 50 m entfernt von der kaolinisierten Kuppe der Hauptmasse des Quarzkeratophyrs zu erklären.

Die reichliche Abscheidung von Quarz und Kaolinit auf groben und feinen Spalten und die von „geldrollenförmigen“ Sericit, Kaolinit, Quarz sowie lokal auch von Albit auf Haarrissen kann als Folge einer starken Lösungszirkulation angesprochen werden. Wenn auch dieser Befund nicht als entscheidendes Kriterium verwendbar ist, da auch Verwitterungslösungen derartige Mineralumwandlungen verursachen können, so läßt er sich doch mit hydrothermalen Lösungszufuhren besser in Einklang bringen.

Mit einer Mitwirkung hydrothermalen bis thermalen Lösungen bei der Kaolinisierung können diese Beobachtungen ohne weiteres in Einklang gebracht werden. Eine sichere Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten der Entstehung der Lagerstätte ist weder auf Grund des bisherigen mineralogisch-chemischen noch des geologischen Befundes möglich. Es ist zu hoffen, daß künftige bergmännische Aufschlüsse entscheidende geologische Kriterien liefern werden.

2. Stoffhaushalt der Kaolinisierung.

Die Sericitbildung. Einer Erklärung bedarf zunächst der mikroskopisch und röntgenographisch nachgewiesene relativ *hohe Sericitgehalt* aller umgewandelten Quarzkeratophyrtypen. Genetisch muß die Sericitbildung — wenigstens zu einem wesentlichen Teil — von der Kaolinisierung abgetrennt werden. Eine *erste Sericitbildung* auf Kosten der Feldspatkomponente fällt vermutlich schon in die letzten Stadien der magmatischen Erstarrung, besitzt also autohydratativen Charakter. Der *Hauptanteil des Sericits* bildete sich zweifellos bei der tektonischen Durchbewegung und Einschlichtung des Quarzkeratophyrs in seinen Rahmen unter epizonalen Bedingungen aus Albit und untergeordnet vielleicht auch aus Kalifeldspat.

Daß auch während der Hydrothermalphase stellenweise ebenfalls noch etwas Sericit gebildet wurde, zeigen die mit querstehenden Sericitblättchen und Kaolinit gefüllten mikroskopischen Risse.

Für die spätere *Kaolinbildung* stand mithin lediglich der nach Neubildung von etwa 20–30% Sericit noch vorhandene Feldspatanteil (stark überwiegend Albit) zur Verfügung. Gegen eine Neubildung größerer Kaolinmengen *aus Sericit* spricht der relativ konstante Sericitanteil der Proben 2–7 (vgl. Tabelle 2).

Sieht man von der Möglichkeit einer Bildung von Paragonit (der nicht nachgewiesen werden konnte) ab, so kann der gesamte Na-Gehalt als Albit verrechnet werden (vgl. Tabelle 5). In den sinkenden Na_2O -Werten und Feldspatgehalten der Proben 1–7 sowie dem gleichzeitigen Ansteigen der Kaolinitmengen kommt der zunehmende *Abbau des Albits zu Kaolinit* klar zum Ausdruck.

Der gleichbleibend hohe *Quarzgehalt* aller Umwandlungsstufen weist wohl darauf hin, daß der bei der Sericitisierung und Kaolinisierung frei gewordene Quarz größtenteils *im Gestein* verblieb und nicht abgeführt wurde. Eine Quarzausscheidung innerhalb des Gesteinsgefüges in Form unregelmäßiger rundlicher Flecken war deshalb, wie oben erwähnt, auch mikroskopisch meist nachweisbar. Der durch die zirkulierenden Lösungen aus dem Gestein *weggeführte* Quarzanteil wurde auf Rissen und Spalten abgeschieden. Dabei ist jedoch nicht zu entscheiden, ob sich an diesen Quarzfüllungen auch hydrothermal zugeführter „fremder“ Quarz beteiligt. Da auf der Rochusspalte stellenweise ausgedehnte Verkieisungen auftreten, kann fallweise mit derartigen hydrothermalen Quarzzufuhren durchaus gerechnet werden.

Zusammenfassung.

Das Kaolinvorkommen von Geisenheim besteht aus einem in Phyllite des Gedinne eingeschalteten wechselnd stark kaolinisierten Quarzkeratophyrkörper von mehrfach verzweigter zungenförmiger Gestalt. Als Ursache der Kaolinisierung wurden im bisherigen Schrifttum einerseits tertiäre Oberflächenverwitterung (F. MICHELS), von anderer Seite hydrothermale Lösungszufuhr (W. WAGNER) angenommen. Die von uns durchgeführten Untersuchungen erbrachten weitere Hinweise auf eine Kaolinisierung durch hydrothermale bis thermale Lösungszufuhr. Der Kaolinisierung geht voraus eine durch die tektonische Einschichtung und mechanische Durchbewegung unter seicht-epizonalen Bedingungen verursachte *Sericitisierung* eines Teiles der Feldspatkomponente. Durch chemische, röntgenographische und mikroskopische Mineralbestandsbestimmungen an Proben von verschiedenem Kaolinisierungsgrad konnte der zunehmende Abbau des Feldspatanteiles zu Kaolinit verfolgt werden. Da mit sinkendem Na_2O -Gehalt und Feldspatanteil eine Zunahme von Kaolinit feststellbar ist, muß angenommen werden, daß der Kaolinit in erster Linie auf Kosten von Albit gebildet wurde. Weitere kaolinitische Minerale treten nicht auf.

Literatur.

- [1] CORRENS, C. W., u. W. SCHOTT: Vergleichende Untersuchungen über Schlamm- und Aufbereitungsverfahren von Tonen. Kolloid Zt. Bd. 61 (1932) S. 68. — [2] BRINDLEY, G. W.: X-Ray identification and crystal structures of clay-minerals. London 1951. — [3] JASMUND, K.: Texturaufnahmen von blättchenförmigen Mineralen submikroskopischer Größenordnung in einer Debeye-Scherrer-Kamera. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Mh. H. 3 (1950) S. 63. — [4] JASMUND, K.: Die silikatischen Tonminerale. Weinheim: Verlag Chemie 1951 u. 2. Aufl. 1955. — [5] LEPLA, A.: Erläuterungen zu Blatt Preßberg—Rüdesheim, Liefg. III. Berlin 1904. — [6] LEPLA, A., u. F. WAHNSCHAFTE: Geologisch-agronomische Darstellung der Umgebung von Geisenheim am Rhein. Abh. kgl. preuß. geol. Landesanst. u. Bergakademie, N. F., H. 35 (1901) S. 1—42. — [7] LIPPMANN, F.: Mineralogische Untersuchungen an einigen niederhessischen Tertiärtonen. Heidelbg. Beitr. Mineral. u. Petrogr. Bd. 3 (1952) S. 219—252. — [8] LOCHER, F. W.: Kurzer Bericht über die sedimentpetrographische Untersuchung zweier Lotkerne der Albatros-Expedition. Heidelbg. Beitr. Mineral. u. Petrogr. Bd. 3 (1952) S. 197. — [9] SCHNEIDERHÖHN, H.: Erzlagerstätten, Kurzvorlesungen zur Einführung und Wiederholung. Stuttgart 1949. — [10] WAGNER, W., u. F. MICHELS: Erläuterungen zur geologischen Karte von Hessen, Blatt Bingen—Rüdesheim. 1930.

Prof. Dr. D. HOENES, Karlsruhe i. B., Geologisch-Mineralogisches Institut der Technischen Hochschule, Kaiserstr. 12.

Reaktionen im festen Zustand von Kupfer und Silber mit Selen.

Von

W. BORCHERT und I. PATZAK.

Mit 6 Textabbildungen.

(Eingegangen am 27. Januar 1955.)

Ziel der vorliegenden Untersuchung war die bei Reaktion im festen Zustand im System Kupfer-Silber-Selen entstehenden Phasen und Phasengemische in Abhängigkeit von dem Ausgangsmischungsverhältnis zu erfassen. Insbesondere wurde untersucht, welche metallunterschüssigen Phasen unter den vorgegebenen Versuchsbedingungen möglich sind.

Pulverisiertes Elektrolytkupfer bzw. -silber und pulverförmiges schwarzes Selen von den jeweiligen Korngrößen zwischen $2\text{--}3\mu$ wurden in verschiedenem Mengenverhältnis innig miteinander vermischt und unter einem Druck von etwa 4000 kg/cm^2 zu zylindrischen Pastillen ($r=0,5\text{ cm}$; $h=0,4\text{ cm}$) gepreßt. Die Pastillen wurden in evakuierten Glasröhrchen bei 200° C und durchschnittlich 75stündiger Reaktionsdauer zur Reaktion gebracht. Untersucht wurden die Reaktionsprodukte bei Zimmertemperatur mit Hilfe röntgenographischer, ernmikroskopischer und chemischer Methoden. Um die bei Zimmertemperatur stabilen Phasen zu erhalten, wurde sehr langsam abgekühlt.

I. Reaktionssystem Cu—Se.

Die Versuchsergebnisse für das System Cu—Se [6], [8] sind schematisch in Abb. 1 zusammengestellt. In senkrechter Richtung ist das Mischungsverhältnis der zur Reaktion gebrachten Proben in Atomprozenten angegeben; aus Gründen der Übersichtlichkeit im Bereich von 33—43 At.-% für Selen ein vergrößerter Maßstab gewählt. Reine Phasen, deren Bildung aus stöchiometrisch zusammengesetzten Mischungsverhältnissen möglich ist, sind durch dicke horizontale Striche gekennzeichnet. *Abnahme* einer reinen Phase in den auf der Zeichnung darüber bzw. darunter liegenden Gebieten von Phasengemischen ist in Pfeilrichtung angegeben.

Gebiet A: Bei einer Zusammensetzung $\text{Cu}:\text{Se} = 2:1$ bildet sich Cu_2Se [2], [7], [9], welches bei Zimmertemperatur als tetragonales $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ [1] vorliegt. Bei höheren Kupfergehalten liegt das nicht umgesetzte Kupfer im Gemenge mit $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ vor. Das $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ ist nicht befähigt, überschüssiges Kupfer in sein Gitter aufzunehmen.

Gebiete B und C: In einem schmalen Bereich mit den Zusammensetzungen $\text{Cu}:\text{Se} = 1,85:1$ und $\text{Cu}:\text{Se} = 1,80:1$ entstehen nichtstöchiometrisch in sich einheitliche Phasen von kubischem $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ [1], in dem x kontinuierlich die Werte $0,15\text{--}0,2$ annehmen kann. Die kubische Gitterkonstante ändert sich linear mit der Zusammensetzung Abb. 2. Das $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ entspricht dem natürlich vorkommenden Berzelianit [3]. Es möge weiterhin darauf hingewiesen sein, daß das $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ oberhalb 103° C ein dem $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ entsprechendes Gitter aufweist.

Im Konzentrationsbereich B liegen tetragonales β -Cu₂Se und α -Cu_{1,85}Se nebeneinander vor. Es wurden unter den gewählten Versuchsbedingungen, unter anderem sehr langsame Abkühlung, keine bei Zimmertemperatur stabilen Cu_{2-x}Se-Phasen mit $0 < x < 0,15$ gefunden. Derartige Phasen bilden sich nur metastabil bei verhältnismäßig rascher Abkühlung.

Gebiete D₁, D₂, D₃: Ausgehend von der Zusammensetzung Cu:Se=3:2 ist es nicht möglich, durch Reaktion im festen Zustand reines Cu₃Se₂ (Umantit) her-

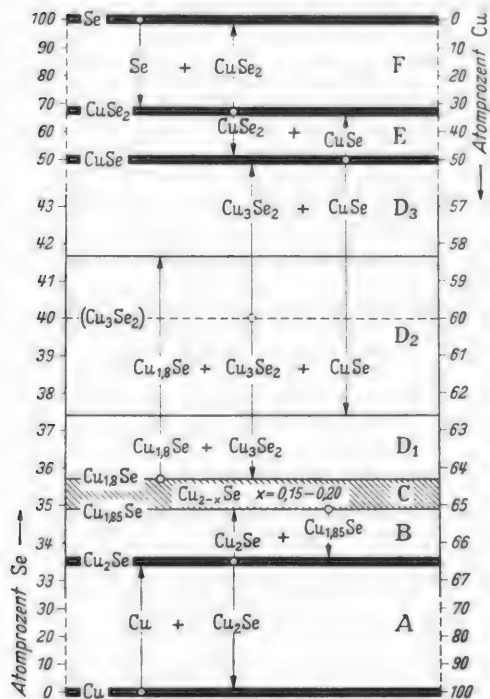


Abb. 1. Phasenschema des Systems Cu—Se.

zustellen¹. Es bilden sich gleichzeitig α -Cu_{1,8}Se und CuSe (Klockmannit) [4]. Eine Erklärung hierfür glauben wir in der beobachteten zweidimensional orientierten Verwachsung von α -Cu_{1,8}Se und Cu₃Se₂ zu erblicken [5], [12]. Trotz der für das Cu₃Se₂vorgegebenen stöchiometrischen Ausgangszusammensetzung scheidet sich, bedingt durch die angegebene Verwachsung, neben Cu₃Se₂ das Cu-reichere α -Cu_{1,8}Se aus, so daß gleichzeitig das Cu-ärmere CuSe mitgebildet werden muß. Affine Netzebenen in beiden Gittern sind (OkO), wobei sich die Würfel-flächendiagonale bzw. ihr Dreifaches des α -Cu_{1,8}Se mit der doppelten a_0 - bzw. c_0 -Achse des Cu₃Se₂ im Bereich der zulässigen Abweichungen entsprechen (Abb. 3).

¹ In einer privaten Mitteilung berichtete uns J. W. EARLEY, daß es nicht möglich war, die bei 1175° C synthetisch hergestellten Cu₃Se₂-Proben als einheitliche Phasen zu erhalten. Es lagen daneben stets 1—2% CuSe (Klockmannit) in den Anschliffen vor.

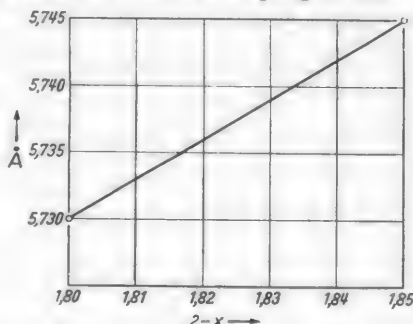


Abb. 2. Lineare Änderung der Gitterkonstanten von α -Cu_{2-x}Se in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

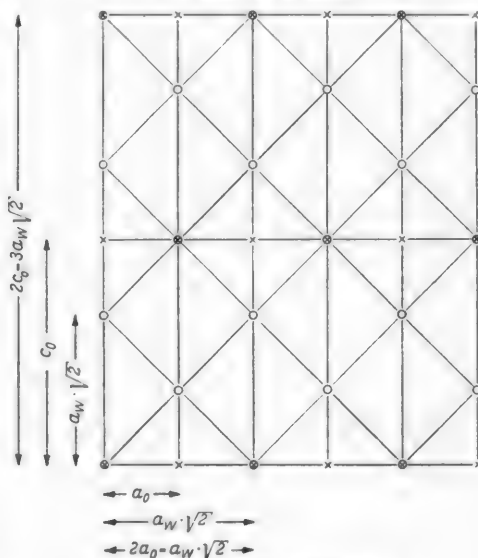


Abb. 3. Schematische Darstellung der orientierten Verwachsung von Cu₃Se₂ und α -Cu_{1,8}Se.

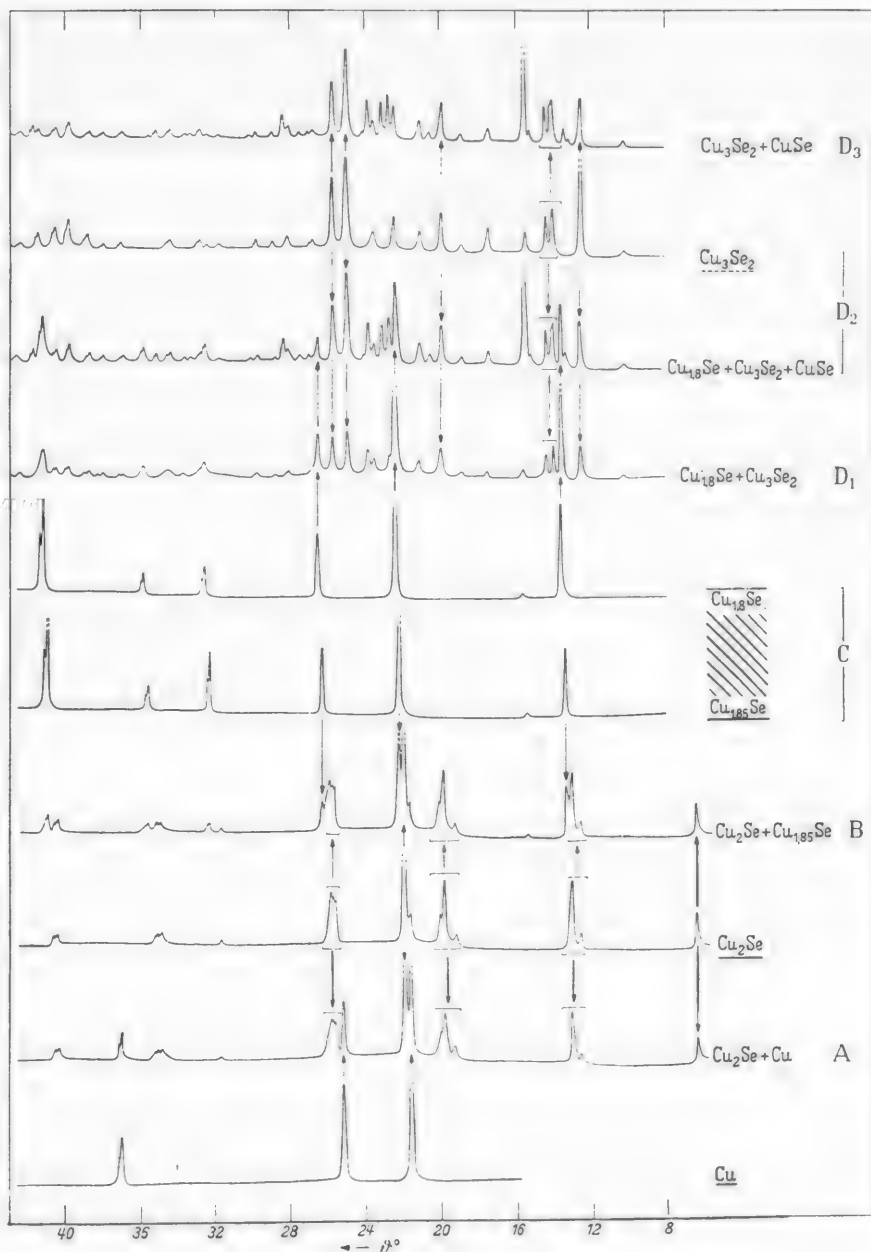


Abb. 4.

$\alpha\text{-Cu}_{1,8}\text{Se}$	$a_w \cdot \sqrt{2} = 8,1 \text{ \AA}$	$3 a_w \cdot \sqrt{2} = 24,3 \text{ \AA}$
Cu_3Se_2	$2 a_0 = 8,54 \text{ \AA}$	$2 c_0 = 24,88 \text{ \AA}$

Im Konzentrationsfeld D_1 liegt $\alpha\text{-Cu}_{1,8}\text{Se}$ neben Cu_3Se_2 vor. Bei den $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$ -reichen Phasen zeigen Erzanschliffe, wie oleanderblattartige Lamellen des Cu_3Se_2 in orientierter Verwachsung in die helle Grundmasse von $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$ hineinragen.

Im Bereich D_2 sind $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$, Cu_3Se_2 und CuSe nebeneinander beständig; in D_3 tritt $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$ nicht mehr auf.

Gebiete E und F: Bei einer Zusammensetzung $\text{Cu}:\text{Se} = 1:2$ bildet sich eine bisher noch nicht beobachtete Phase CuSe_2 . Die Ermittlung der Daten für diese Phase sind noch im Gange; an dieser Stelle möge zunächst nur eine Tabelle 1 über die d -Werte gegeben sein.

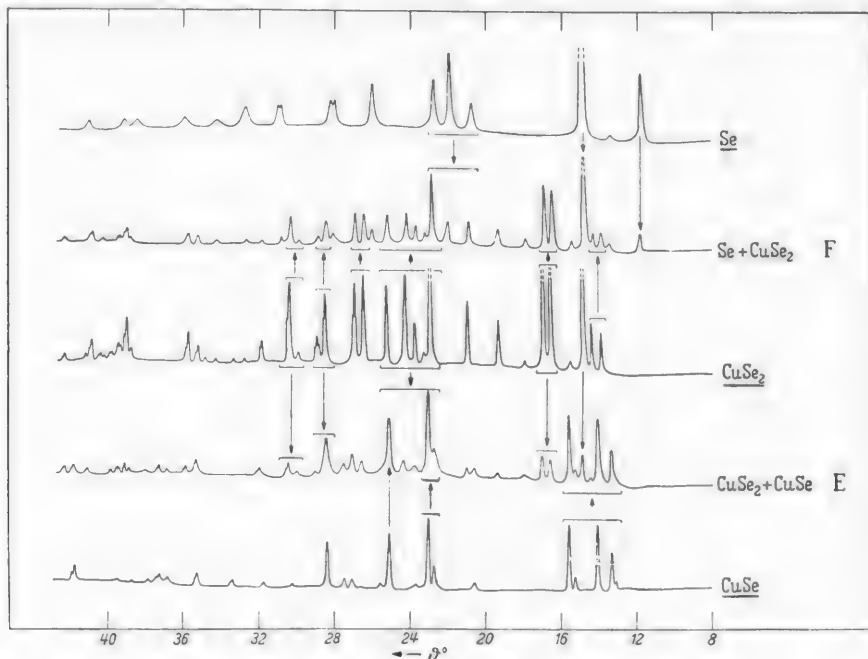


Abb. 4. Röntgenaufnahmen der im System Cu—Se auftretenden Phasen und Mischphasen. $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Ebene Pulverpräparate. Zählrohrinterferenzkammer Berthold-Siemens Kristalloflex III.

Im Gebiet E tritt CuSe_2 neben CuSe und in F neben Se auf.

Alle Angaben über die besprochenen Phasen sowie Zählrohrinterferenz-aufnahmen derselben sind in den folgenden Tabellen 2 und 3 bzw. Abb. 4 zusammengefaßt.

II. Reaktionssystem Ag—Se.

Gebiet A: Bei stöchiometrischer Ausgangszusammensetzung bildet sich das monokline (pseudorhombische) $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ [11] mit einem sehr linienreichen Diagramm. Ag-Überschuß wird nicht in das Gitter aufgenommen, sondern liegt als unverbrauchtes Ag vor.

Gebiet B: In diesem Konzentrationsfeld tritt neben $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ Selen auf. Wie für das System Cu—Se sind in der Tabelle 4 und Abb. 5 weitere Angaben über das System Ag—Se zusammengefaßt.

III. Reaktionssystem Ag—Cu—Se.

Gebiet A: In diesem Bereich liegt bei Zugabe von Cu neben $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ das Doppelselenid AgCuSe [3] vor, das sich auch bei der stöchiometrischen Ausgangszusammensetzung als alleinige reine Phase bildet.

Tabelle 1. *d*-Werte von CuSe_2 .

J	$\vartheta^\circ(\text{Cu})$	<i>d</i>	J	$\vartheta^\circ(\text{Cu})$	<i>d</i>	J	$\vartheta^\circ(\text{Cu})$	<i>d</i>
3	13,95	3,189	2	39,03	1,220	0,5	58,53	0,901
3	14,44	3,083	0,5	39,4	1,216	0,5	58,77	0,898
10	14,88	2,993	0,5	39,5	1,208	0,5	59,27	0,894
10	16,57	2,700	0,5	39,84	1,199	0,5	59,95	0,888
10	16,97	2,633	0,5	40,40	1,186	0,5	60,19	0,886
0,5	17,88	2,504	1	40,90	1,174	0,5	60,85	0,880
3	19,36	2,319	2	43,90	1,108	1	61,15	0,877
5	20,95	2,15	1	44,48	1,097	0,5	61,45	0,875
10	22,95	1,971	3	45,10	1,085	0,5	61,80	0,872
0,5	23,29	1,943	1	45,60	1,076	0,5	64,20	0,854
3	23,8	1,904	0,5	45,90	1,070	1	64,81	0,849
7	24,32	1,865	0,5	46,15	1,066	1	65,10	0,847
6	25,22	1,804	0,5	47,10	1,049	1	66,40	0,839
7	26,45	1,725	1	47,50	1,043	0,5	66,75	0,837
7	26,94	1,696	1	48,51	1,026	0,5	67,25	0,834
6	28,48	1,612	1	49,55	1,010	0,5	69,53	0,820
0,5	28,77	1,597	0,5	50,30	0,999	0,5	69,85	0,819
2	28,89	1,591	0,5	50,63	0,994	0,5	71,20	0,812
0,5	29,84	1,544	0,5	51,20	0,986	0,5	71,60	0,810
7	30,31	1,524	1	52,52	0,969	1	72,0	0,808
1	31,90	1,455	0,5	53,71	0,954	0,5	72,43	0,806
1	35,20	1,333	0,5	55,40	0,934	0,5	77,1	0,789
2	35,76	1,315	1	55,84	0,929	0,5	79,76	0,781
0,5	38,81	1,227	0,5	56,35	0,923	0,5	80,61	0,779
						0,5	81,3	0,777

Tabelle 2. *Daten der Phasen im System Cu—Se.*

Phase	Kristallsystem	Raumgruppe	$a_0 \ b_0 \ c_0$
Se	trigonal	$D_3^4 - C_{3,2} \text{ u.}$ $D_3^6 - C_{3,2}$	$a_0 = 4,34$ $c_0 = 4,95$ $c_0/a_0 = 1,141$
CuSe_2	—	—	—
CuSe (Klockmannit)	hexagonal	$D_{6h}^4 - C_m^6 \text{ mc}$	$a_0 = 3,93$ $c_0 = 17,22$ $c_0/a_0 = 4,382$
Cu_3Se_2 (Umangit)	orthorhombisch	$D_2^3 - P 2_1 2_1$	$a_0 = 4,27$ $b_0 = 6,39$ $c_0 = 12,44$
Cu_{2-x}Se $x = 0,2$ (Berzelianit)	kubisch	$O_h^7 - F d 3 m$	$a_0 = 5,729$
$\alpha\text{-Cu}_{1,85}\text{Se}$	kubisch	$O_h^7 - F d 3 m$	$a_0 = 5,745$
$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$	tetragonal	—	$a_0 = 11,62$ $c_0 = 11,94$
Cu	kubisch	$O_h^5 - F m 3 m$	$a_0 = 3,61$

Gebiet B: Bei weiterer Zugabe von Kupfer zu AgCuSe tritt in diesem Konzentrationsfeld neben AgCuSe noch $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ auf. In Tabelle 5 und Abb. 6 sind alle Daten über das System Ag—Cu—Se zusammengefaßt.

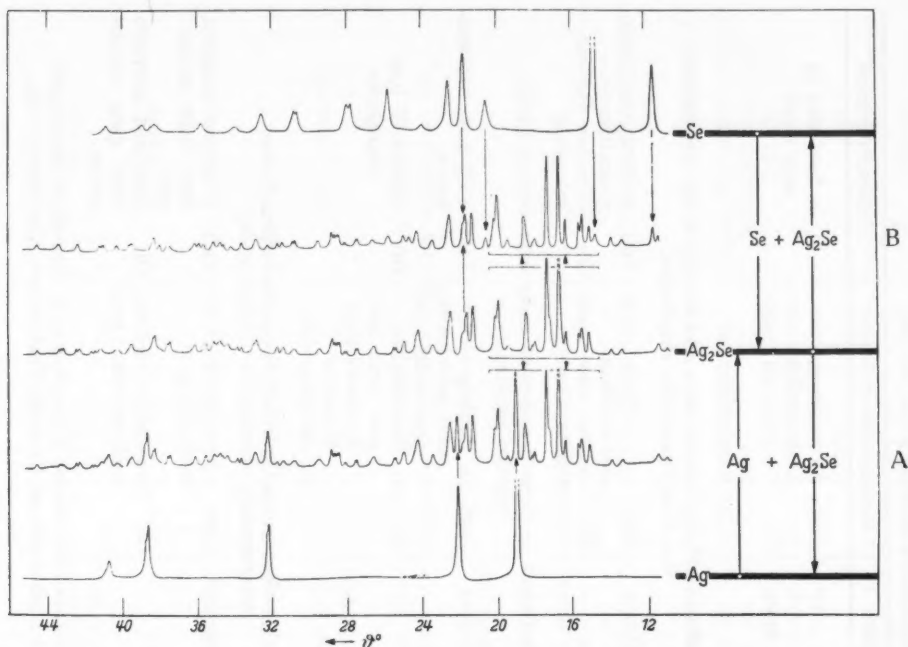


Abb. 5. Phasenschema und Röntgenaufnahmen der im System Ag—Se auftretenden Phasen und Mischphasen. $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung. Ebene Pulverpräparate. Zählrohrinterferenzkammer Berthold-Siemens Kristalloflex III.

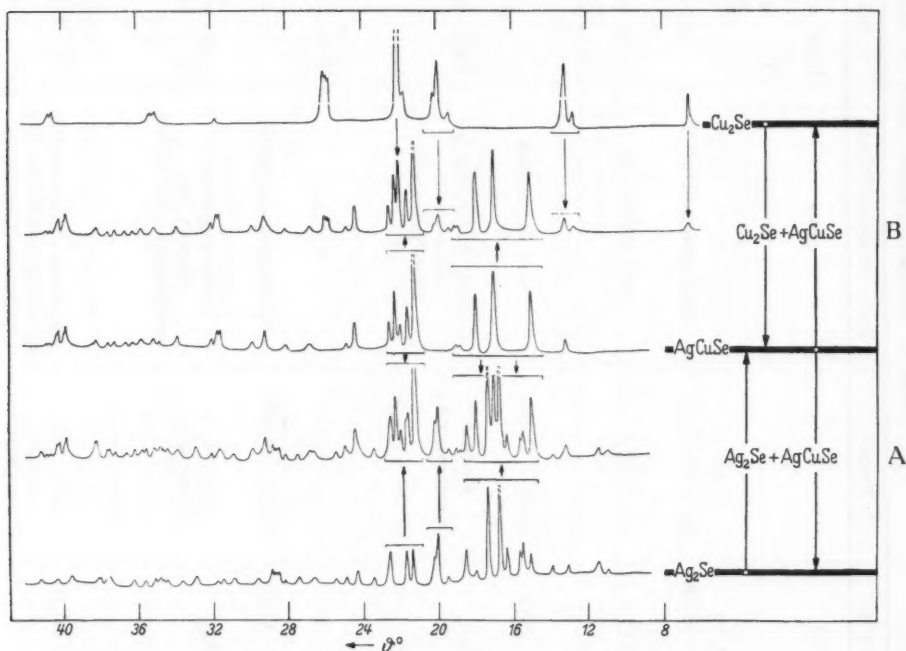


Abb. 6. Phasenschema und Röntgenaufnahmen der im System Ag—Cu—Se auftretenden Phasen und Mischphasen. $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung. Ebene Pulverpräparate. Zählrohrinterferenzkammer Berthold-Siemens Kristalloflex III.

Tabelle 3. *Erzmikroskopische Daten der Phasen und Mischphasen im System Cu—Se* [10].

At. % Se	Phase	Farbe im diffusen Licht	Farbe im Anschliff	Reflexionspleochroismus	Anisotropieeffekte
100	Se	grau	Luft: weißcreme Öl: weiß nach braun-grau	Luft: O: weißcreme E: bräunlich Öl: O: grauweiß nach blau E: mattbraun	in Luft und Öl sehr stark
99,99—66,78	Se + CuSe ₂	matt grauhellviolett	Je nach Cu-Gehalt ist CuSe ₂ regellos mehr oder weniger in der Grundmasse von hexagonalem Se eingelagert.		
66,78	CuSe ₂	matt hellviolett	Luft: schwach hellrosa Öl: dunkler rosa	Luft: zart hellrosa nach zart hellblau Öl: kräftig rosa nach kräftig blau	Luft: hellorangerot nach tintenblau Öl: dieselben Farben intensiver
66,78—50,0	CuSe ₂ + CuSe	matt hellviolett	Je nach Se-Gehalt in CuSe-Grundmasse mehr oder weniger CuSe ₂ regellos eingelagert.		
50,0	CuSe (Klockmannit)	dunkelschieferblau bis blauschwarz metallglänzend	Luft: lichtblaugrüngrau Öl:	Luft: O: dunkelgrauoliv nach schiefergrau E: grauweißbläulich Öl: O: dunkelbraun-grau mit zart braunviolettem Unterton E: graublau-weiß	Luft: weiß bzw. lichtrosa-braun Öl: cremeweiß bzw. orangerosa
50,0—41,65	Cu ₃ Se ₂ + CuSe	hellgrünlich-blaugrau	Je nach vorhandenem Cu-Gehalt liegen die beiden Phasen mengenmäßig verschieden nebeneinander.		
40,0	Cu ₃ Se ₂ (Umangit)	lichtbraunviolett, ähnlich wie nachgedunkelter Bornit	Luft: schmutzig rotviolett Öl: violettgrau	Luft: schmutzig violettrot nach blaugrau Öl: leuchtend violettrot nach schmutzig grau	Luft: leuchtend orangerot bzw. licht orange-gelb Öl: leuchtend ledergelb bzw. ganz dunkel-orange
40,0—37,40	α -Cu _{1,8} Se + Cu ₃ Se ₂ + CuSe	metallisch stahlgrün mit einigen violetten Einschlüssen (Umangit)	Umangit in schöner orientierter Verwachsung in Berzelianit eingelagert. Randlich schließen sich an Umangit Partien von Klockmannit an.		

37,40—35,68	$\alpha\text{-Cu}_{1,8}\text{Se}$ + Cu_3Se_2	metallisch grün mit violetten Einschlüssen (Umangit)	In Grundmasse von $\alpha\text{-Cu}_{1,8}\text{Se}$ ist Umangit Cu_3Se_2 regellos eingelagert.
35,68	Cu_{2-x}Se $x = 0,2$ (Berzelianit)	grün, metallisch glänzend	gelblichweiß, mit grünlich- rosafarbenem Schimmer
35,68—34,93	$\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ $x = 0,15\text{--}0,2$	grün, metallisch glänzend	gelblichweiß
34,93	$\alpha\text{-Cu}_{1,85}\text{Se}$	grün, metallisch glänzend	gelblichweiß
34,93—33,51	$\alpha\text{-Cu}_{1,85}\text{Se}$ + $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$	metallisch glänzend dunkelschwarzgrün	2 Phasen, die äußerst fein miteinander verwachsen sind.
33,51	$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$	schwarz	graublauweiß, Farbänderung in kurzer Zeit nach indigoblau
33,51—0,0	$\text{Cu} + \beta\text{-Cu}_2\text{Se}$	schwarz mit kupferroten Flecken	Je nach Cu-Gehalt mehr oder weniger metallisch glänzende „kupferrote“ Grundmasse, in die $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ regellos eingelagert ist.
0,0	Cu	leuchtend sattrosa, nach braunrot nach- dunkelnd	Luft: rosaweiß Öl: nicht auffallend ver- ändert

Tabelle 4. *Erzmikroskopische Daten der Phasen und Mischphasen im System Ag—Se.*

At. % Se	Phase	Farbe im diffusen Licht	Farbe im Anschliff	Reflexionspleochroismus	Anisotropieeffekte
100	Se		siehe Tabelle 3		
99,99—33,40	$\text{Se} + \beta\text{-Ag}_2\text{Se}$	grauschwarz	Je nach Ag-Gehalt $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ in der Grundmasse von Selen regellos eingelagert.		
33,40	$\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$	grauschwarz, lichter nachdunkelnder Metallglanz	Luft: gelblichweiß mit einem Stich ins Graublaugrüne Öl: Farbe ein wenig nach braun verän- dert	Luft: nicht erkennbar Öl: bräunlichgrau und mattgrünlichgrau- braun	hoch, Farbeffekte lebhaft bräunlichgrau nach fahlblau
33,40—0,0	$\text{Ag} + \beta\text{-Ag}_2\text{Se}$	grauschwarz	Je nach Ag-Gehalt $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ in der Grundmasse von Silber regellos eingelagert.		
0,0	Ag	grauschwarz metallisch „silberglänzend“	leuchtend weiß, Luft bald nachdunkelnd	—	isotrop

Tabelle 5. *Erzmikroskopische Daten der Phasen und Mischphasen im System Ag—Cu—Se.*

Phase	Farbe im diffusen Licht	Farbe im Anschliff	Reflexionspleochroismus	Anisotropieeffekte
β -Cu ₂ Se	siehe Tabelle 3			
β -Cu ₂ Se + AgCuSe	graugelblicher Metallganz	Je nach vorhandenem Ag-Gehalt ist in die Grundmasse von β -Cu ₂ Se AgCuSe regellos eingelagert.		
AgCuSe (Eukairit)	silberweißer Metallganz nach graugelblich	Luft: lichtgelb Öl: dunkler gelb	Luft: O: gelbweiß E: weiß Öl: O: cremegelb, leicht nach rosabraun E: weiß nach kanariengrünlich	Luft und Öl: sehr hoch, lebhafte Farben in blauen und olivbraunen Tönen
β -Ag ₂ Se + AgCuSe	dunkelstahlgrau	Je nach vorhandenem Cu-Gehalt ist in die Grundmasse von β -Ag ₂ Se AgCuSe regellos eingelagert.		
β -Ag ₂ Se		siehe Tabelle 4		

Zusammenfassung.

Für die Reaktionen im festen Zustand bei 200° zwischen Cu—Se, Ag—Se und Cu—Ag—Se wird eine Zusammenstellung der Bildung der bei Zimmertemperatur stabilen Phasen und ihrer Gemenge in Abhängigkeit von den Reaktionsgemischen gegeben.

Cu und Se reagieren unter Bildung von β -Cu₂Se, α -Cu_{2-x}Se ($x=0,15-0,2$), Cu₃Se₂, CuSe und CuSe₂.

Cu₃Se₂ konnte bei stöchiometrischer Ausgangszusammensetzung als alleinige Phase nicht synthetisiert werden. Es bildet sich gleichzeitig Cu_{1,8}Se und CuSe. Als Ursache hierfür wird die orientierte Verwachsung von Cu_{1,8}Se und Cu₃Se₂ angesehen.

Die synthetisierte Verbindung CuSe₂ wurde bisher nicht beobachtet.

In den Systemen Ag—Se und Ag—Cu—Se wurden unter den angegebenen Bedingungen weiterhin β -Ag₂Se und AgCuSe gefunden.

Literatur.

- [1] BORCHERT, W.: Gitterumwandlungen im System Cu_{2-x}Se. Z. Kristallogr., Mineral. Petrogr. Bd. 106 (1945) S. 5—24. — [2] DAVEY, W. P.: Physic. Rev. Bd. 21 (1923) S. 380. — [3] EARLEY, J. W.: Description and synthesis of the selenide minerals. Amer. Mineralogist Bd. 35 (1950) S. 337. — [4] EARLEY, J. W.: Studies of natural and artificial Selenides. I. Klockmannite, CuSe. Amer. Mineralogist Bd. 34 (1939) S. 435—440. — [5] GEILMANN, W., u. H. ROSE: Ein neues Selenerzvorkommen bei St. Andreasberg im Harz. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Beil.-Bd., [Abh.] Abt. A. (1928) S. 805. — [6] HANSEN, M.: Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin 1936. — [7] HARTWIG, W.: Kristallstruktur von Cu₂Se. Z. Kristallogr. Mineral. Petrogr. Bd. 64 (1926) S. 505. — [8] JÄNECKE, E.: Kurzgefaßtes Handbuch aller Legierungen. 1937. — [9] RAHLFS, P.: Über die kubischen Hochtemperaturmodifikationen der Sulfide, Selenide und Telluride des Ag und einwertigen Cu. Z. physik. Chem., Abt. B Bd. 31, S. 157. — [10] RAMDOHR, P.: Die Erzminerale und ihre Verwachsungen, S. 311, 312, 475. 1950. — [11] RAMSDELL, L. S.: Amer. Mineralogist Bd. 28 (1943) S. 401—425. — [12] ROSE, H.: Ein neues Selenerzvorkommen bei St. Andreasberg. Zbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A (1927) S. 423.

Prof. Dr. WERNER BORCHERT und Dr. INGEBORG PATZAK,
Institut für Mineralogie der Technischen Hochschule München.